

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio del mecanismo de la transesterificación entre
monoésteres, catalizada por metales alcalinos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Pilar Jordán de Urries Senante

Madrid, 2015

**ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA
TRANSESTERIFICACION ENTRE MONOESTERES,
CATALIZADA POR METALES ALCALINOS**

POR

M.^a PILAR JORDAN DE URRIES SENANTE

Este trabajo ha sido realizado en los Institutos de "Química Orgánica General" y - de "Lipoquímica" y "Productos Lácteos", - del Patronato "Juan de la Cierva" de In--vestigación Científica y Técnica, bajo la dirección del Dr. R. Martinez Utrilla, investigador y secretario del último de los mencionados institutos, a quien deseo expresar mi agradecimiento por su constante apoyo y consejo.

Me es también muy grato agradecer al Prof. R. Perez A. Ossorio el interés mostrado - al aceptar la ponencia de esta tesis; así como a la Dirección de los institutos antes reseñados las facilidades dadas en todo momento, sin las cuales no hubiera sido posible su realización.

Por último quiero destacar aquí la eficaz ayuda de la Srta I. Jimenez en la ejecu--ción de los análisis por G.L.C. y hacer - valer mi agradecimiento al Dr. A. Alemany por sus acertadas consideraciones en un - momento determinado de este trabajo.

I N D I C E

<u>I N T R O D U C C I O N</u>	3
Antecedentes bibliográficos	7
Trabajo de investigación proyectado	20
<u>P A R T E E X P E R I M E N T A L</u>	24
<u>S I N T E S I S</u>	24
<u>C R O M A T O G R A F I A D E G A S E S</u>	30
<u>O T R A S T E C N I C A S</u>	47
Cromatografía en capa fina	47
Determinación de metal activo	52
<u>R E S U L T A D O S C I N E T I C O S</u>	58
Ensayos previos	58
Cinéticas con emulsión Na/K como catalizador	63
Cinéticas con suspensión de Na como catalizador	86
<u>I D E N T I F I C A C I O N D E P R O D U C T O S S E C U N D A R I O S</u>	106
Balance de productos por cromatografía en capa fina	117
<u>D I S C U S I O N D E R E S U L T A D O S</u>	126
Análisis crítico de los resultados cinéticos	126
Resultados obtenidos con dispersiones de Na	137
Análisis crítico de los resultados obtenidos en la identificación de productos secundarios	157
Mecanismos posibles de la transesterificación	163
<u>C O N C L U S I O N E S</u>	173

I N T R O D U C C I O N

En el Instituto de Lipoquímica y Productos Lácteos, centro dependiente del Patronato "Juan de la Cierva", C.S.I.C., vienen realizándose desde hace años una serie de trabajos conducentes a la revalorización de grasas animales mediante modificación química de las mismas y cristalización fraccionada¹⁾. La reacción química fundamental implicada en estos trabajos es la denominada transesterificación. Esta reacción tiene lugar, en presencia de los catalizadores apropiados, entre dos o más esteres (o poliesteres) y consiste en un intercambio de sus grupos acilos. En el caso particular de los triglicéridos, principales constituyentes de las grasas naturales, cuando la reacción tiene lugar en una sola fase, conduce a una mezcla de triglicéridos en la que los restos acilos de los ácidos, originariamente presentes, se distribuyen al azar sobre las tres posiciones del resto glicerídico. En cambio, si durante la reacción se produce simultáneamente una precipitación de aquellos glicéridos insolubles en el medio de reacción, provocada normalmente por un descenso de la temperatura, el equilibrio se va desplazando en beneficio de la formación de aquel tipo de triglicéridos y la distribución de los restos acilos ya no corresponde a la derivada de la simple aplicación de leyes-

estadísticas (transesterificación dirigida).

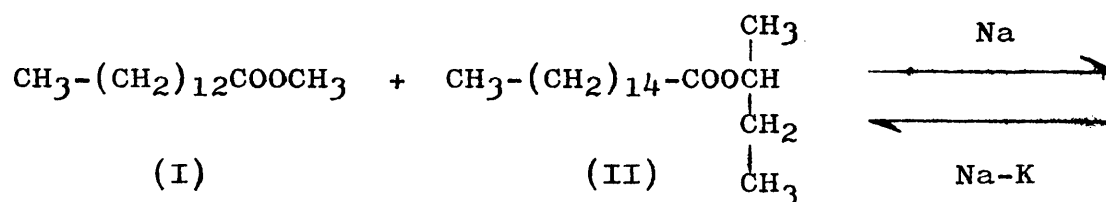
En cualquier caso, las grasas así modificadas, presentan composiciones en los distintos tipos de moléculas triglicerídicas, diferentes a las originales, aún manteniendo la misma composición en sus ácidos grasos constituyentes, ya que éstos ni se pierden ni se modifican, solamente se redistribuyen. Esta variación en la composición triglicerídica -- provoca una variación en las propiedades físicas de la grasa original y de ahí su enorme valor en el campo aplicado de -- las grasas, en particular, en el de las grasas plásticas -- (margarinas, grasas de repostería y similares). Esta reacción que ha dado lugar, y continua en la actualidad, a la apari-- ción de numerosas patentes, es sin embargo muy poco conocida en sus aspectos cinético y mecanístico.

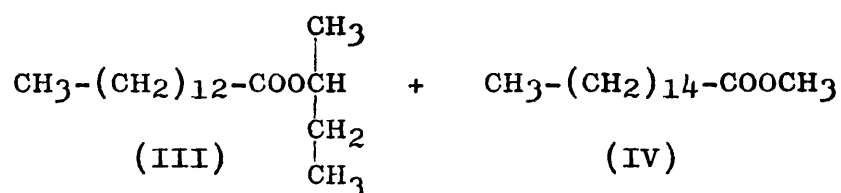
Siendo además, como ya se ha indicado, base para -- el desarrollo de procesos estudiados en nuestra patria, ac-- tualmente en vías de industrialización, la Sección de Quími-- ca Orgánica Teórica del hace años Instituto de Química "Alonso Barba", (en la actualidad Instituto de Química Orgánica General), incorporó el tema a sus programas de trabajo, consi-- derando altamente interesante iniciar un estudio básico de -- la mencionada reacción, estudio que posteriormente fué proseguido en el Departamento de Lipoquímica, (hoy, como ya se ha indicado, Instituto de Lipoquímica y Productos Lácteos).

Dado que la presente investigación habría de ser --

necesariamente de iniciación a un tema en el que se preveía-
habrían de presentarse dificultades de carácter experimental
y teórico, por la complejidad que la reacción a estudiar en-
trañaba, según se deducía de los escasos datos bibliográfi-
cos de que se disponía, se decidió, en orden a simplificar -
el estudio, limitarlo a la reacción de transesterificación -
entre monoesteres grasos, dejando para posteriores investiga-
ciones el estudio de la transesterificación de triglicéridos
cuya programación habría de ser más sencilla a la vista de -
los resultados obtenidos en la presente investigación. Para
ello se partió de la hipótesis razonable de que, al menos en
su aspecto mecanístico y, probablemente, en el cinético, los
procesos con esteres simples y con triglicéridos deberían es-
tar condicionados por las mismas variables y, por tanto, que
un conocimiento de la forma de desarrollarse los primeros, -
implicaría un conocimiento muy aproximado de los segundos.

Planteado en estos términos el problema, se eligió
como par de esteres representativos de la reacción el forma-
do por el miristato de metilo y el palmitato de sec-butilo ,
empleando como catalizadores el sodio metal o la aleación so-
dio-potasio; el esquema reaccional vendría representado por:



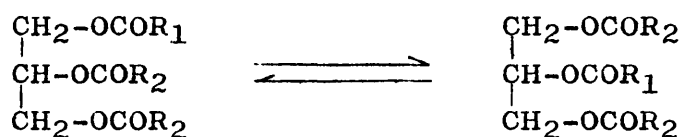


formándose miristato de sec-butilo (III) y palmitato de metilo (IV), no presentes inicialmente en el medio de reacción.

El objetivo del trabajo habría, pues, de consistir en el estudio de la anterior reacción bajo sus aspectos cinético y mecanístico, tratando por una parte de determinar la forma de su ecuación cinética, y por otro, detectando aquellos productos que pudiesen aparecer en el medio de reacción como posibles intermediarios en el curso de la misma y que permitiesen identificar al verdadero catalizador de la reacción de transesterificación.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Generalidades.- Conviene señalar en relación a la nomenclatura que hemos adoptado que, en realidad, las reacciones objeto de nuestro estudio son conocidas generalmente en la literatura científica especialmente la anglosajona, bajo el epígrafe de reacciones de interesterificación. Bajo este título general, se incluyen no sólo las reacciones de intercambio entre esteres, sino también las que tienen lugar entre esteres y alcoholes (alcoholisis) y entre esteres y ácidos (acidolisis). De acuerdo con la autorizada opinión del Prof. Kaufmann en este campo de trabajo²⁾, hemos adoptado el término transesterificación para las reacciones de intercambio entre esteres, reservando la palabra interesterificación para aquellos procesos que tienen lugar intermolecularmente, e intraesterificación cuando el intercambio tiene lugar dentro de la propia molécula, como puede ocurrir al considerar triglicéridos o, en general, moléculas con más de una función ester:



reservando exclusivamente los términos alcoholisis y acidolisis a los intercambios entre esteres y alcoholes o ácidos, -

respectivamente.

El primer trabajo dando cuenta de un proceso de -- transesterificación se remota a 1865³⁾ y en él, Friedel y -- Crafts indican que calentando a 300°C una mezcla de acetato-amílico y benzoato de etilo, aparecen en el medio de reacción los correspondientes acetato de etilo y benzoato amílico. En 1911, Reid⁴⁾ describe un proceso semejante, partiendo de benzoato de etilo y acetato de bencilo. Posteriormente aparecen algunos trabajos describiendo transesterificaciones entre monoesteres y triesteres derivados de la glicerina, aunque la importancia que la reacción tiene en el campo de las grasas, no se llega a poner de manifiesto hasta que, casi simultáneamente, se publican las patentes de van Loon⁵⁾, y Normann⁶⁾, así como el trabajo de Grün⁷⁾.

A partir de entonces se suceden ininterrumpidamente las publicaciones, y en especial las patentes, dando cuenta de las posibilidades y aplicaciones de la reacción de -- transesterificación, así como de los catalizadores de posible empleo. El número de catalizadores propuestos para acelerar la reacción es muy elevado, desde compuestos ácidos, -- (ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos), básicos (óxidos e hidróxidos), neutros como el agua, metales (cinc, estaño), derivados organometálicos, alcóxidos y metales alcalinos. Excepto los tres últimos, y especialmente los alcóxidos y metales alcalinos que presentan un gran interés industrial, los demás requieren el empleo de temperaturas relativamente elevadas ,

de 150 a 200°C. Y aún, cuando se propusieron por primera vez los alcóxidos alcalinos, éstos fueron utilizados a temperaturas del mismo orden. Por ello, un hito importante en el desarrollo industrial del proceso, lo constituyen los trabajos - de Eckey⁸⁾, en los que se logra, por una adecuada dispersión del alcóxido en el medio de reacción y la previa eliminación en la grasa de la acidez libre, la humedad y los peróxidos, aumentar considerablemente la actividad del catalizador, permitiendo que la reacción pueda llevarse a efecto a temperaturas incluso cercanas a 0°C. El mismo investigador desarrolló entonces el proceso de transesterificación de grasas de forma tal que, por precipitación simultánea de los triglicéridos trisaturados, que son los más insolubles en el medio de reacción, se consigue una grasa final con un contenido en este tipo de triglicéridos muy superior al original. Como consecuencia, la grasa se endurece, su margen de plasticidad aumenta, y ello sin recurrir a la hidrogenación o a la adición de glicéridos trisaturados, por ej., triestearina procedente de sebo hidrogenado, que dan lugar a grasas finales con menor contenido en ácidos insaturados, factor éste muy importante desde el punto de vista dietético. Así se abría un nuevo campo de aplicación a la reacción de transesterificación, que en este caso, fué denominada transesterificación dirigida. Aunque ya Eckey había indicado que los metales alcalinos convenientemente dispersos, podían ser utilizados como catalizadores, realmente éstos no fueron utilizados industrial-

mente hasta que Hawley y Dobson⁹⁾, patentaron el empleo de la aleación sodio-potasio como catalizador. Esta aleación, normalmente utilizada en una relación Na/K del 50% en peso, es líquida a temperaturas bajas y facilmente dispersable en las grasas. Este catalizador, el más activo de los conocidos actualmente, está siendo empleado por la Firma Procter & Gamble en un proceso continuo de transesterificación dirigida de grasa de cerdo¹⁰⁾.

Aunque es dentro del campo de las grasas, especialmente de las alimentarias, donde la transesterificación ha encontrado su más amplia aplicación, es importante también su uso en la fabricación de resinas alquídicas¹¹⁾, en donde, bien como tal, o acompañada de procesos de alcoholisis o acídolisis, sirve para modificar las propiedades de las resinas originariamente obtenidas por reacción de polialcoholes y ácidos polibásicos.

Tampoco conviene olvidar que la transesterificación tanto en escala de laboratorio como industrial, puede constituir un buen método de obtención de esteres, cuando éstos no pueden obtenerse por métodos directos, especialmente cuando uno de los esteres producidos puede eliminarse del medio de reacción a medida que se va formando, lo que hace que puedan conseguirse elevados rendimientos en tales casos. Esto ocurre, por ej., cuando uno de los esteres formados es volátil, como el acetato de metilo, facilmente eliminable por destilación según va transcurriendo la reacción.

Existen en la bibliografía bastantes revisiones sobre el tema, generalmente tratando de la interesterificación en el sentido más amplio al que anteriormente se hizo referencia, es decir, incluyendo reacciones de alcoholisis (que tienen aún mayor interés en su aspecto práctico que las propias de transesterificación) y acidolisis, y a veces considerándola como un caso particular de la esterificación en general. En relación con el caso particular de la transesterificación, estas revisiones están especialmente dedicadas a poner de relieve la parte de aplicación del proceso, con referencias muy escuetas a destacar sus aspectos mecanístico y cinético, lo cual por otra parte es natural ya que como ha sido indicado, tales extremos son muy poco conocidos. Quizás las revisiones más extensas son las debidas a Kaufmann²⁾, -- Markley¹²⁾ y Martin¹³⁾, aunque en otras publicaciones pueden encontrarse también amplias referencias¹⁴⁾.

Termodinámica y cinética..- En 1945 Bailey al publicar su ya clásico libro sobre grasas, referencia a la edición española se incluye en la cita 14), en el capítulo dedicado a la esterificación y reacciones afines, entre ellas la de transesterificación, enuncia la ley del reparto al azar , según la cual, cuando una de estas reacciones tiene lugar entre glicerina y ácidos grasos, o entre los propios glicéridos, en una sola fase, el equilibrio final de la mezcla se alcanza cuando los ácidos grasos están distribuidos al azar entre todas las moléculas. Expresado en otra forma, todos --

los ácidos grasos, cualquiera que sea su longitud de cadena o el grado de insaturación, tienen la misma afinidad hacia los hidroxilos de la glicerina, los cuales a su vez son equivalentes.

Esta ley, presentada primero sin pruebas experimentales, fué confirmada inmediatamente por el propio Bailey¹⁵⁾ para el caso de la glicerolisis, y por Desnuelle¹⁶⁾ y Norris¹⁷⁾ para el caso de la trasesterificación.

Al considerar que todos los grupos reaccionables tienen la misma probabilidad de reacción, puede el sistema someterse a un estudio estadístico y deducir teóricamente la composición en los distintos tipos de triglicéridos en el equilibrio, conociendo los porcentajes molares de los ácidos de la grasa de partida. Así por ej., en el caso de que la grasa inicial estuviese constituida solamente por dos ácidos diferentes S e I, cuyos porcentajes molares fuesen s e i, los porcentajes de los distintos tipos de triglicéridos:

$$(SSS) \quad (SSI) \quad (SII) \quad (III)$$

serían respectivamente: $s^3 \cdot 10^{-4}$; $3s^2 \cdot i \cdot 10^{-4}$; $3s \cdot i^2 \cdot 10^{-4}$ y $i^3 \cdot 10^{-4}$. Si se tiene en cuenta la existencia de los isómeros posibles respecto a los hidroxilos primario y secundario de la glicerina, la ley del reparto al azar permite deducir fácilmente su relación:

$$\frac{(SSI)}{(SIS)} = 2$$

la misma deducción se haría para la relación de los isómeros

correspondientes al glicérido tipo (SII).

Si s representa el contenido total en ácidos saturados y, complementariamente, i el de insaturados, es posible deducir los porcentajes de los glicéridos tri-saturados, di-saturados, mono-saturados y tri-insaturados, de la grasa transesterificada en el equilibrio, a partir del valor de s . Estos porcentajes tienen especial significado pues de los mismos dependen en alto grado las propiedades físicas de la grasa.

En el caso de la transesterificación dirigida ya no se cumple, por supuesto, la ley del reparto al azar, y la composición de la grasa depende fundamentalmente de las condiciones experimentales en las que se haya llevado a efecto la reacción, en particular de la temperatura, ya que ella determina la cantidad de fase sólida separada durante la reacción y, en cierto modo, su composición.

En el caso de mono-esteres es de suponer que se cumpla también la ley del reparto al azar, lo cual significa que la constante de equilibrio del sistema particular a estudiar por nosotros, o de cualquier otro similar, ha de ser la unidad. Ello ha sido comprobado para el sistema acetato de furfurilo-furoato de etilo¹⁸⁾. Por el contrario, en un trabajo dedicado al estudio del sistema estearato de etilo-acetato de metilo¹⁹⁾ se encuentra que la constante de equilibrio no coincide con la unidad, dependiendo de la temperatura y -

de la concentración de los catalizadores empleados. Estos -- son los dos únicos trabajos encontrados en la bibliografía -- referentes a mono-esteres. No obstante este segundo resultado, las pruebas experimentales en el estudio de poli-esteres son concluyentes respecto al cumplimiento de la ley del reparto al azar.

En el trabajo acabado de citar, se determinan también las constantes cinéticas de la reacción, en el intervalo de temperaturas de 123° a 250°C, empleando como catalizadores ácido sulfúrico e hidróxido sódico, y representa el -- único estudio cinético de la reacción entre mono-esteres.

Por lo que respecta a triglicéridos, y empleando -- como agente catalítico metóxido sódico, que es el catalizador más similar, activo a bajas temperaturas, al sodio metal o a la aleación Na/K, a los cuales se refiere la presente investigación, todos los autores que describen su aplicación -- coinciden en afirmar que la reacción de transesterificación, cuando está catalizada por el mismo, presenta un período de inducción o activación, que se adscribe a la formación de un compuesto intermedio, verdadero catalizador de la reacción . En la serie de trabajos ya citada de Desnuelle y col.¹⁶⁾, -- donde comprueban la validez de la ley de reparto al azar, se determinan algunas relaciones concentración-tiempo, llegando a la conclusión de que la velocidad de transesterificación -- depende en alto grado de la temperatura; de tal forma que la mezcla equimolecular triestearina-trioleína, que ellos tras-

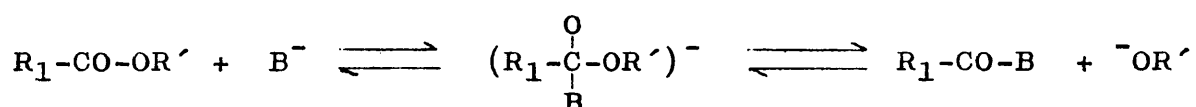
esterifican con un 1% de metóxido sódico, llega al equilibrio en cinco horas a 200°C, en tanto que a 135°C en diez horas - la reacción ha progresado muy poco y su velocidad se hace -- prácticamente nula.

Conviene señalar que en la actualidad se emplean - concentraciones de metóxido sódico del orden del 0.1-0.2 % y se trabaja a temperatura mucho más baja. Ya se ha indicado - que fué Eckey quien mostró como ello era posible si se hacía una buena dispersión del alcóxido en el seno de la grasa y - si ésta estaba libre de humedad, acidez y peróxidos. El mismo autor puso también de relieve, que la actividad catalítica de todos los alcóxidos alcalinos era similar si se utilizaban en las mismas proporciones molares.

Weiss y col.²⁰⁾ en un estudio dedicado a la cinética de la transesterificación de la grasa de cerdo, ponen de manifiesto tres etapas diferenciadas cinéticamente en la -- reacción: un primer proceso exotérmico de activación, en el que el metóxido sódico reacciona con los triglicéridos para dar un compuesto intermedio y caracterizado por una energía de activación de 25.8 Kcal/mol, un segundo proceso rápido intramolecular con energía de activación de 13.6 Kcal/mol y, - finalmente, un proceso de interesterificación con una ener--gía de activación de 17.2 Kcal/mol. En este trabajo se sigue de una manera indirecta, mediante curvas de enfriamiento, -- las variaciones de concentración de los distintos triglicéridos con el tiempo mediante unas hipótesis de partida discuti

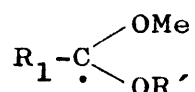
bles y ello hace que los valores consignados puedan no ajustarse a la realidad.

Mecanismo.— Tan escasos como los anteriores, son los estudios dedicados al mecanismo de la reacción de transesterificación. En realidad no se ha encontrado ningún trabajo experimental, en el que el fin perseguido sea su establecimiento. Baltes²¹⁾ en un artículo dedicado a este problema no hace sino avanzar unas hipótesis sobre el probable mecanismo de la reacción, pero sin aportar ninguna prueba experimental. Hipótesis, por otra parte, que para el caso de la catálisis con alcóxidos, son las mismas que vienen indicando todos los autores que han tratado el tema y que consisten en suponer que en un primer paso se produce una adición del ión alcóxido al ester, con formación de un nuevo anión que, posteriormente, puede regenerar el ester de partida o un ester cuyo radical alcoholilo corresponde al primitivo catalizador:



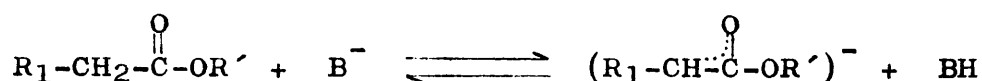
Como este esquema sería válido para cualquier ester presente en el medio de reacción, puede existir un intercambio de los grupos alcoholilos, y el papel del alcóxido catalizador presente inicialmente (que, en general, podría ser otra sustancia básica B^-) sería el de provocar la aparición en el medio de reacción de los iones alcóxidos procedentes de los esteres reaccionantes. Este mecanismo de la transeste

rificación se propuso, por analogía al admitido para la alcoholisis, catalizada también por alcóxidos alcalinos. En apoyo de este esquema está el hecho, observado por algunos investigadores, de la aparición de esteres metílicos en el medio de reacción, en la transesterificación de grasas efectuada con metóxido sódico. En el trabajo que estamos comentando, Baltes indica que en las reacciones catalizadas por metales alcalinos no se conoce nada del mecanismo, pero señala como posible la formación previa de un radical del tipo

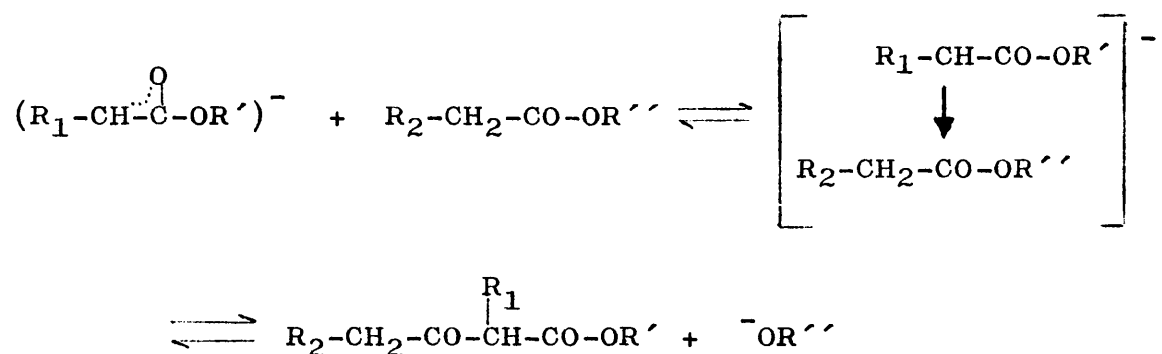


este radical ha sido propuesto como posible en la reacción de formación de aciloínas, a partir de esteres y sodio, y conviene señalar que es este investigador el único, al menos en nuestro conocimiento, que ha relacionado las dos reacciones. Sobre este importante punto se insistirá más adelante.

Weiss, en el trabajo ya citado, propone un esquema reaccional distinto, suponiendo que el metóxido sódico, que es el catalizador estudiado en su caso, reacciona en un primer paso con el hidrógeno α del ester, para dar un ión enolato:



Posteriormente este ión reacciona con otra molécula de ester, formando un complejo en el que son posibles los intercambios de los restos alcohílos por un mecanismo bastante complicado. El esquema propuesto, al menos en sus primeros pasos, está de acuerdo con el admitido para las condensaciones tipo Claisen, y los autores aducen como pruebas experimentales, haber detectado por espectroscopía I.R. la presencia de β -cetoesteres en el medio de reacción:



Como resumen de todo lo indicado puede concluirse que, en relación a las reacciones de transesterificación catalizadas por alcóxidos alcalinos, los conocimientos previos a la realización de la presente investigación eran los siguientes:

a) La reacción presenta un período de inducción o activación durante el cual se forma el verdadero catalizador mediante un proceso exotérmico.

b) La reacción propia de transesterificación presenta un calor de reacción nulo y, en el equilibrio, se cum-

ple la ley de reparto al azar.

c) Dos mecanismos plausibles han sido propuestos ; el primero y más acertado, implica una previa adición del al cóxido sobre el carbonilo, lo que permite que los esteres -- reaccionantes cedan al medio de reacción sus radicales al- -- cohílos, en forma iónica, estableciéndose así el intercambio similarmente a lo que ocurre en los procesos de alcoholisis; el segundo implica una primera reacción del alcóxido con el hidrógeno activo del ester, con formación de un ión enolato- similar al que se supone existe como intermediario en las -- condensaciones de Claisen.

Por lo que se refiere a las reacciones catalizadas por metales alcalinos, las dos condiciones a) y b) siguen -- cumpliéndose, y la única hipótesis avanzada respecto al mecanismo es la de un posible derivado metálico radicalar, como intermediario en la reacción.

TRABAJO DE INVESTIGACION PROYECTADO

Como se mencionó anteriormente, el origen de la presente investigación eran los trabajos que, sobre modificación de grasas por transesterificación, venían realizando se en un Centro del C.S.I.C., y que eran objeto de patentes. Se había considerado como muy conveniente esclarecer lo más posible el mecanismo de la reacción, que servía de base a tales procesos. Sin embargo, ya desde un principio, se descartó la posibilidad de comenzar el estudio por la transesterificación de triglicéridos, pues, aparte de que ya el sistema de suyo es complejo, el análisis cuantitativo de las mezclas triglicerídicas es en extremo laborioso.

Por ello se decidió limitarse al estudio del mismo proceso, pero realizado entre mono-esteres grasos.

En cuanto a la naturaleza de los catalizadores a estudiar, se pretendía utilizar los mismos que ya se estaban empleando en los aludidos procesos, aleación sodio-potasio o sodio, ya que en principio y por ser los más activos, había suficientes razones para pensar que su forma de intervención en la reacción no fuese la misma que la de otros catalizadores, en particular los alcóxidos alcalinos, que son los que les siguen en actividad.

No obstante, como ya era de preveer que habrían - de surgir dificultades en el estudio cinético, derivadas del hecho de presentarse el catalizador o iniciador de la reacción en una fase distinta a la del sustrato, se había pensado conveniente el estudiar, como un paso previo, la posibilidad de encontrar un catalizador que pudiese actuar en una fase homogénea.

También, y a diferencia de lo que es común en las reacciones de transesterificación aplicadas a grasas, en donde las mismas sirven de medio dispersante al catalizador, se consideró desde un principio conveniente utilizar un disolvente inerte para los metales alcalinos, que sirviese de medio de dispersión y de reacción, permitiendo así tener previamente preparadas las dispersiones adecuadas, además de poder variar a voluntad las concentraciones de los esteres reaccionantes. El xileno fué el disolvente elegido a priori, ya que permitiría trabajar en un intervalo amplio de temperaturas y, efectivamente, en él se han hecho todas las experiencias.

Como técnica de análisis fundamental se había elegido la cromatografía de gases, que permitiría seguir fácilmente, en el tiempo, la variación relativa de los esteres grasos transesterificados. La elección del par inicial se hizo mediante una previa labor experimental, de tal forma que el conjunto de los cuatro esteres que resultaban en la transesterificación podía ser valorado cuantitativamente, para lo

cual era necesario que los tiempos de retención fuesen lo suficientemente diferentes.

Inicialmente, también se había previsto la preparación de esteres opticamente activos, derivados del d-sec-butanol, para comprobar en primer lugar que no había racemización durante el proceso de transesterificación, y en segundo lugar, (siempre que la primera suposición se cumpliera), seguir la variación de actividad óptica del par: ester (1) de d-sec-butanol + ester (2) de d,l-sec-butanol, a medida que fuera formándose el ester (2) de d-sec-butanol. Aunque se llegó a preparar el d-sec-butanol, no se realizó esta segunda fase del estudio, debido a las dificultades encontradas en la parte fundamental de nuestro programa.

Así, por lo que a éste se refiere, el proyecto -- del mismo se ajustaba a los siguientes extremos:

a) Puesta a punto de la técnica de análisis de esteres, por cromatografía de gases, incluyendo la elección del par inicial más adecuado, así como la síntesis y purificación de los productos de partida, caso de ser necesario.

b) Tratar de encontrar un medio inerte, en el que se produjese la transesterificación en fase homogénea, utilizando algún catalizador de tipo básico, especialmente alcóxidos alcalinos. En caso de que ello se lograra, estudiar cinéticamente el proceso.

c) Preparación de dispersiones de sodio en xileno,

y de emulsiones Na-K en el mismo medio (la aleación Na-K - 50% utilizada es líquida), y caracterización de tales dispersiones o emulsiones.

d) Partiendo, en principio, de mezclas equimoleculares de los dos esteres en disolución xilénica, estudiar - cinéticamente la evolución del sistema, utilizando aleación Na-K y Na como catalizadores, a distintos niveles de concentración y a diferentes temperaturas.

e) Tratar de encontrar posibles productos secundarios en el medio de reacción, que, al formarse como consecuencia del proceso de transesterificación, pudiesen arrojar alguna luz sobre el mecanismo de la misma y, en particular, sobre la naturaleza del compuesto intermedio que actúa como verdadero catalizador.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

SINTESIS

A lo largo del trabajo ha sido necesario preparar una serie de productos, cuyas síntesis serán descritas brevemente ya que las mismas eran conocidas por la bibliografía y, en general se han seguido los métodos convencionales descritos.

Mono-esteres grasos

Se han preparado los esteres laurato, miristato, - palmitato y estearato de metilo y de sec-butilo, respectivamente. Excepto en el caso del palmitato de sec-butilo, en el que se partió del cloruro de palmitoilo, en todos los demás se partió de los ácidos correspondientes (Fluka, grado purísimo). Los alcoholes anhidros se emplearon en proporción 6/1 en volumen, respecto a los ácidos, catalizando con ácido sulfúrico conc. ^{22, 23, 24}). El metanol había sido tratado previamente con Mg y I₂, ²⁵), y el secbutanol, una vez secado con carbonato potásico anhidro, se destiló sobre una pequeña cantidad de sodio metal para eliminar los últimos restos de agua.

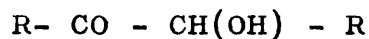
Todos los esteres fueron destilados en columna a presión reducida (0.6-0.7 mm) y sus purezas comprobadas por

cromatografía gaseosa. La acidez orgánica residual fué determinada por el método de micro-indice ²⁶⁾ utilizado normalmente en grasas.

Alcóxidos libres de alcohol

Se prepararon añadiendo sodio finamente dividido a una cantidad 10 veces superior en peso del alcohol anhidro de que se tratase, con las precauciones habituales. El alcohol en exceso se separó por destilación a presión reducida bajo corriente de N_2 , calentando a continuación el residuo sólido durante 2 horas para la total eliminación del alcohol ²⁷⁾. Así se obtuvieron el metóxido, sec-butóxido y ter-butóxido sódicos y de forma análoga, el ter-butóxido potásico, si bien en este caso el potasio se había lavado previamente a su adición al alcohol, con una mezcla de alcohol amílico y xileno.

Aciloinas



Se han preparado las aciloinas correspondientes a los ácidos laurico, mirístico y palmítico ($R=CH_3-(CH_2)_{10}-$; $CH_3-(CH_2)_{12}-$ y $CH_3-(CH_2)_{14}-$ respectivamente). Se partió de los esteres metílicos según el procedimiento descrito por Hansley ²⁸⁾, utilizando dispersión de sodio como agente de reducción-condensación en el segundo caso, y aleación sodio-potasio, dispersa también en xileno, en los otros dos. El exceso de metal (proporción 2/1 molar respecto al ester) que hubiera quedado sin reaccionar se destruyó con metanol, y --

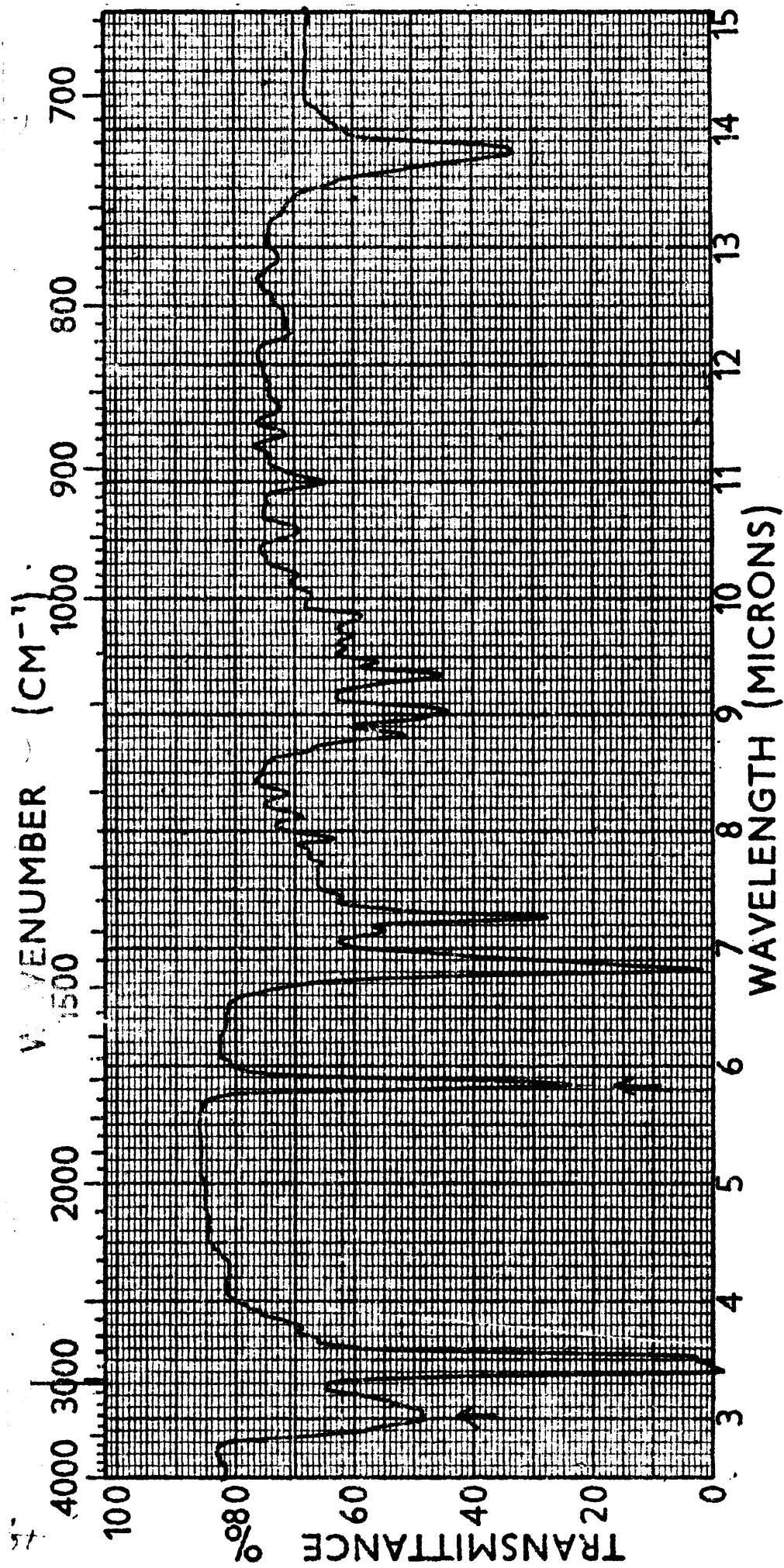
después de lavar hasta neutralidad se cristalizó repetidamente de etanol. Los rendimientos referidos a producto cristalizado fueron del 70, 65 y 25 % respectivamente. Los puntos de fusión y análisis de carbono e hidrógeno arrojaron los siguientes valores:

	lauroina		miristoina		palmitoina	
calc.	78.10	13.02	79.10	13.19	79.98	13.32
exp.	78.02	12.92	78.94	13.04	79.02	13.01
PF.exp	66-67°C		72°C		78-79°C	
PF,Hansley	61-62		71-72		77-78	

Dicetonas

Partiendo de las aciloinas anteriormente indicadas por oxidación con solución de Wijs²⁸⁾, iodo en acético glacial, se obtuvieron las correspondientes dicetonas con rendimientos prácticamente cuantitativos y siguiendo el procedimiento de Hansley, ya reseñado, indicado por este autor sólo para el caso de la lauroina. Los puntos de fusión hallados para las dicetonas obtenidas: dilaurilo, dimiristilo y dipalmitilo son 58-59°, 62-65° y 70-72°C, inferiores como es natural a los de las aciloinas de partida.

En las fig. 1, 2 se dan los espectros I.R., obtenidos en nujol con un Infracord Perkin-Elmer, de la lauroina y dilaurilo, donde puede observarse la desaparición de la banda del OH al pasar a dicetona. Los correspondientes a los otros compuestos no se incluyen por ser prácticamente iguales.



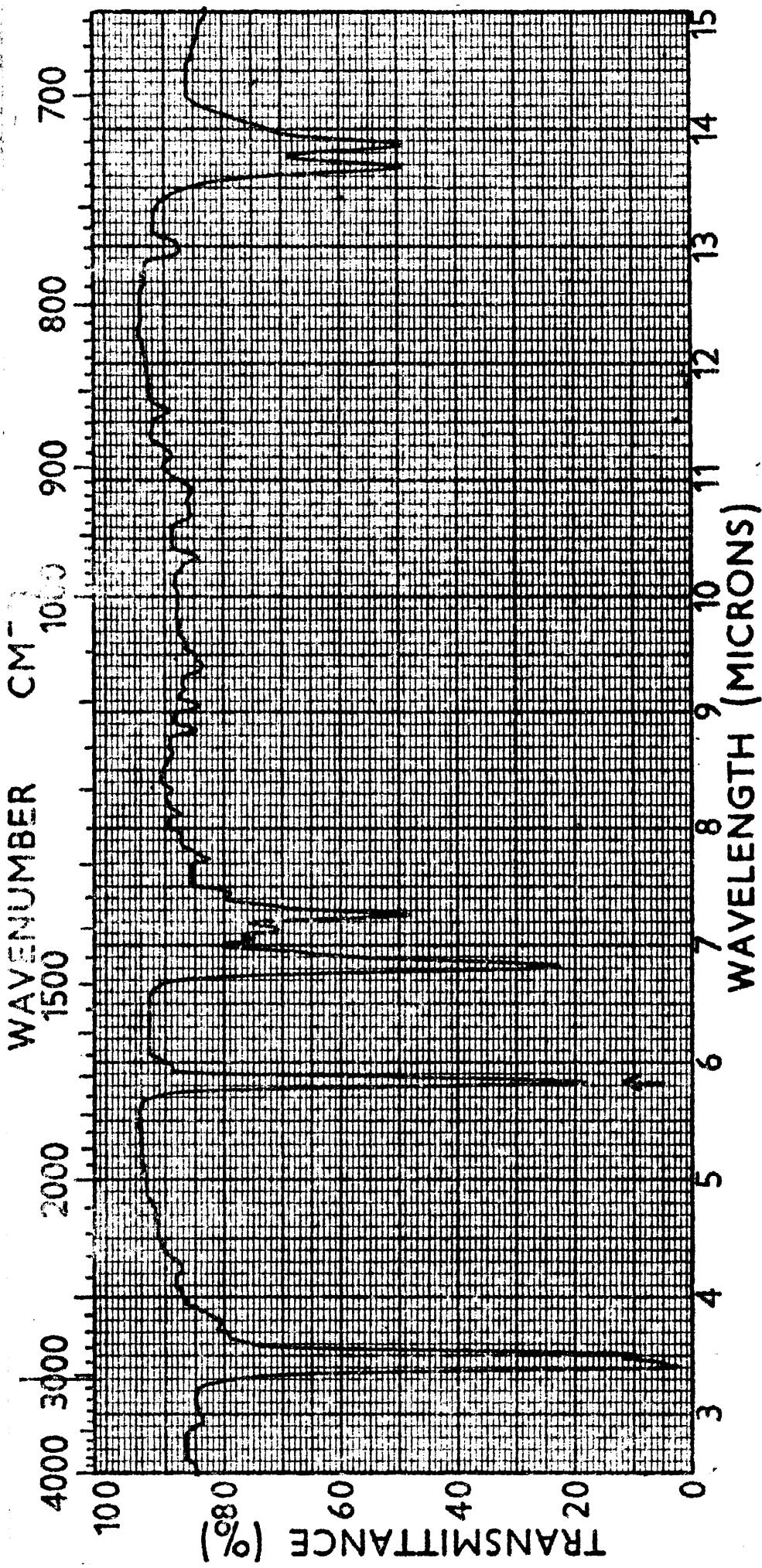
Muestra: lauroina (recristalizada de etanol)

disolvente: nujol

bandas a 3.300 cm⁻¹ (de OH ligado) y 1.720 cm⁻¹ (de carbonilo)

Infracord-Perkin&Elmer

Fig.1



Muestra: dilauroilo (recristalizado de etanol)

disolvente: nujol

banda a 1.720 cm^{-1} (de carbonilo)

Infracord-Perkin&Elmer

Fig.2

Dimetilacetales

Se han obtenido los correspondientes al miristaldehído y al palmitaldehído, por tratamiento de los aldehídos con metanol anhidro, catalizando con ClH conc.²⁹⁾. Los aldehídos habían sido previamente obtenidos por descomposición en ClH dil. de las combinaciones bisulfíticas (Fluka). Los dimetilacetales fueron identificados por cromatografía en capa fina y gaseosa^{30, 31)}, no siendo necesario su aislamiento pues sólo se necesitaron con fines de comprobación - de su no existencia en la mezcla de transesterificación.

CROMATOGRAFÍA DE GASES

El trabajo analítico fundamental realizado en esta tesis ha sido llevado a cabo por cromatografía de gases, - - G.L.C., empleandose para ello los diferentes modelos de la - firma Perkin-Elmer, que se reseñan a continuación:

116-E, provisto de detector de conductividad térmica.

F-7, que permite el empleo de columna de compensación, utilizando bien el par de detectores de conductividad térmica, o el par de ionización de llama de hidrógeno, FID, de los que va provisto.

F-20, que posee detector FID, y es apropiado por - sus características para el empleo de columnas capilares.

En la tabla I se dan las características principales de todos los tipos de columnas utilizadas para la resolución de los numerosos problemas planteados, unos de carácter cuantitativo, fundamentalmente los que se refieren al análisis de esteres, y otros de carácter cualitativo.

Para el análisis de esteres se han utilizado las - columnas BDS convencionales y la capilar DEGA, en el primer caso trabajando a 200°C con detector de conductividad térmica.

ca cuando se ha empleado el modelo 116-E, y con detector FID al operar con el F-7. En el segundo caso se trabajó a 165°C, en el modelo F-20 provisto de detector FID.

La investigación de aciloinas y dicetonas se realizó con las columnas Versamid y SE 30, trabajando a temperaturas de 250-275°C y con detector FID.

Los aldehidos, dimetilacetales y alcoholes grasos se han investigado con las dos columnas empleadas en el caso anterior, pero a más bajas temperaturas (150-185°C).

TABLA I

Fase ⁺⁺	Soporte nº mallas	% fase respecto a soporte	longitud m	diámetro interno mm
BDS (Succinato de butanodiol)	Cromosorb W 80-100	10%	2	4,65
Versamid 900 (Resina de poliamida)	"	5%	1	4,65
"	"	"	2	2,32
SE 30 (grasa de silicona)	Cromosorb W 100-120	"	1	2,32
"	"	"	2	2,32
W (Polietilen-glicol. Carbowax 1500)	Teflon	10%	2	4,65
Marlophen 87 (Heptaglicol monoisofenil éter)	Cromosorb W 80-100	2,5%	2	4,65
K (Polietilen-glicol. Carbowax 1500)	"	15%	2	4,65
DEGA capilar 2G-54 (Adipato de etilenglicol)	—	—	25	0,25

+ Todas las columnas en acero inoxidable.

++ Las primeras siglas corresponden a la denominación comercial de las fases suministradas por Perkin-Elmer

Para el análisis de metanol se han empleado las columnas W, K y Marlophen a temperaturas de 60-80°C.

Finalmente los hidrocarburos en el entorno C_{14} se analizaron con columnas SE-30 y DEGA, a 120-125°C.

En todos los casos, excepto cuando se utilizó el modelo 116-E, se empleó nitrógeno como gas portador, con flujos de 40-60 ml/min para las columnas de relleno y de 1-4 -- ml/min para la columna capilar. En el modelo 116-E se empleó siempre hidrógeno como gas portador, con un flujo de 100 ml/min. Todos los gases eran de grado purísimo, siendo suministrados por la firma SEO.

En las figuras 3 a 10 se muestran algunos cromatogramas, correspondientes a distintos problemas analizados -- por esta técnica.

Determinación de factores de corrección en el análisis cuantitativo.

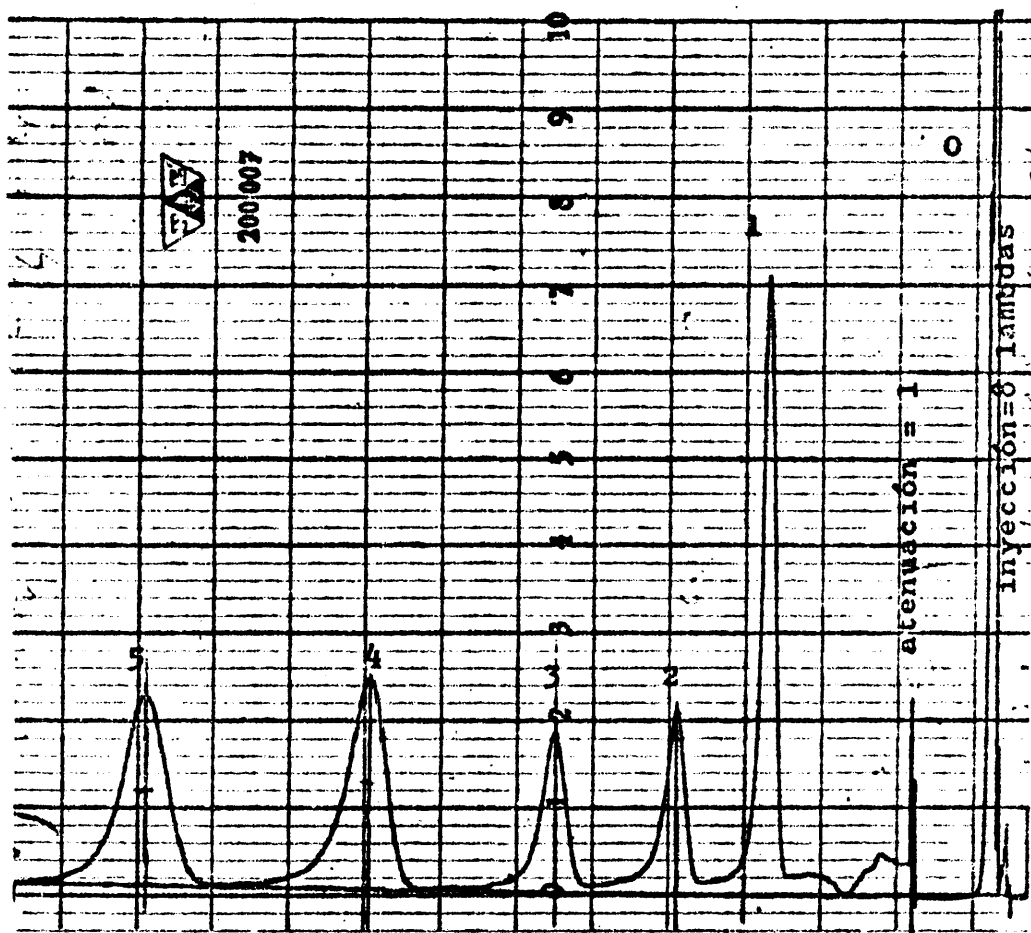
Para la determinación cuantitativa de mezclas se -- ha seguido el procedimiento normal de cálculo de áreas de -- los picos cromatográficos, multiplicando las alturas por las bases medias³²⁾, y reduciendo todas ellas a una que se tomaba como referencia o patrón, a efectos de introducir el co-- rrespondiente factor de corrección "f".

En el caso de la mezcla de esteres grasos: miristatato de metilo, palmitato de sec-butilo, palmitato de metilo y miristato de sec-butilo, que ha sido la que constantemente --

ha habido necesidad de analizar, los factores de corrección- se determinaron frente a estearato de metilo, cuando este es ter se añadía como patrón a la mezcla antes aludida, una vez que la reacción de transesterificación quedaba congelada por inactivación del catalizador. El factor "f" se ha obtenido - como cociente de R/R_c , en donde R representa la relación entre el peso del compuesto cuyo factor quiere determinarse y el peso del compuesto, que se toma como patrón (esta relación corresponde a la mezcla preparada a partir de los compuestos puros); R_c representa la relación de áreas de los correspondientes picos cromatográficos.

Puesto que en una determinación cromatográfica - - cuantitativa, lo que se busca es el valor de R, se comprende que éste puede obtenerse a partir de la medida experimental- R_c , si se dispone del correspondiente valor de "f", hallado- previamente con mezclas preparadas de R conocido.

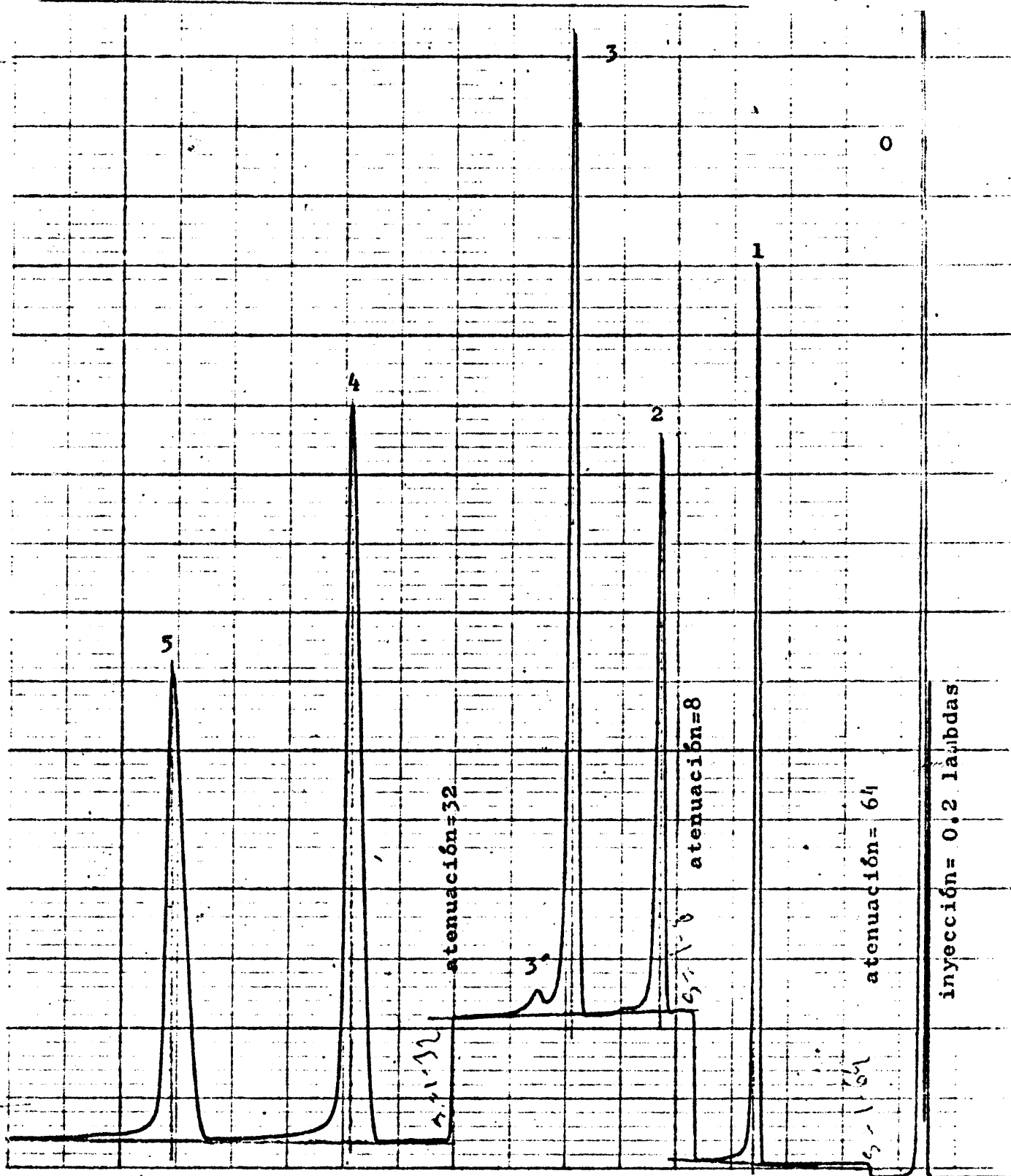
Volviendo al caso de la mezcla de los cuatro este- res ya aludida, resulta obvio que para conocer su proporción entre sí, en peso o en moles (no referido al total de la di- solución en que se encuentran), no es necesario añadir un pa- trón. Así, en aquellos casos en que sólo ha interesado se- - guir la aparición del par miristato de sec-butilo - palmita- to de metilo, a partir de la mezcla inicial, miristato de me- tilo y palmitato de sec-butilo, no ha sido necesario adicio- nar estearato de metilo como patrón. En estos casos, los fac- tores de corrección se han determinado con relación a uno de



Análisis de esteres. - Mod.116-E. Detector de conductividad térmica (hilo caliente). Columna inox.de 2 m de long., 4,65mm diam.int. BDS sobre Cromosorb W al 10%. Gas portador hidrogeno, 100 ml/min. Velocidad papel: 1200 mm/hr. Tª col:200°C. Tª iny. 300°C.

0-disolvente(xileno);1-miristato de metilo;2-miristato de sec-butilo; 3-palmitato de metilo; 4-palmitato de sec-butilo; 5-estearato de metilo.

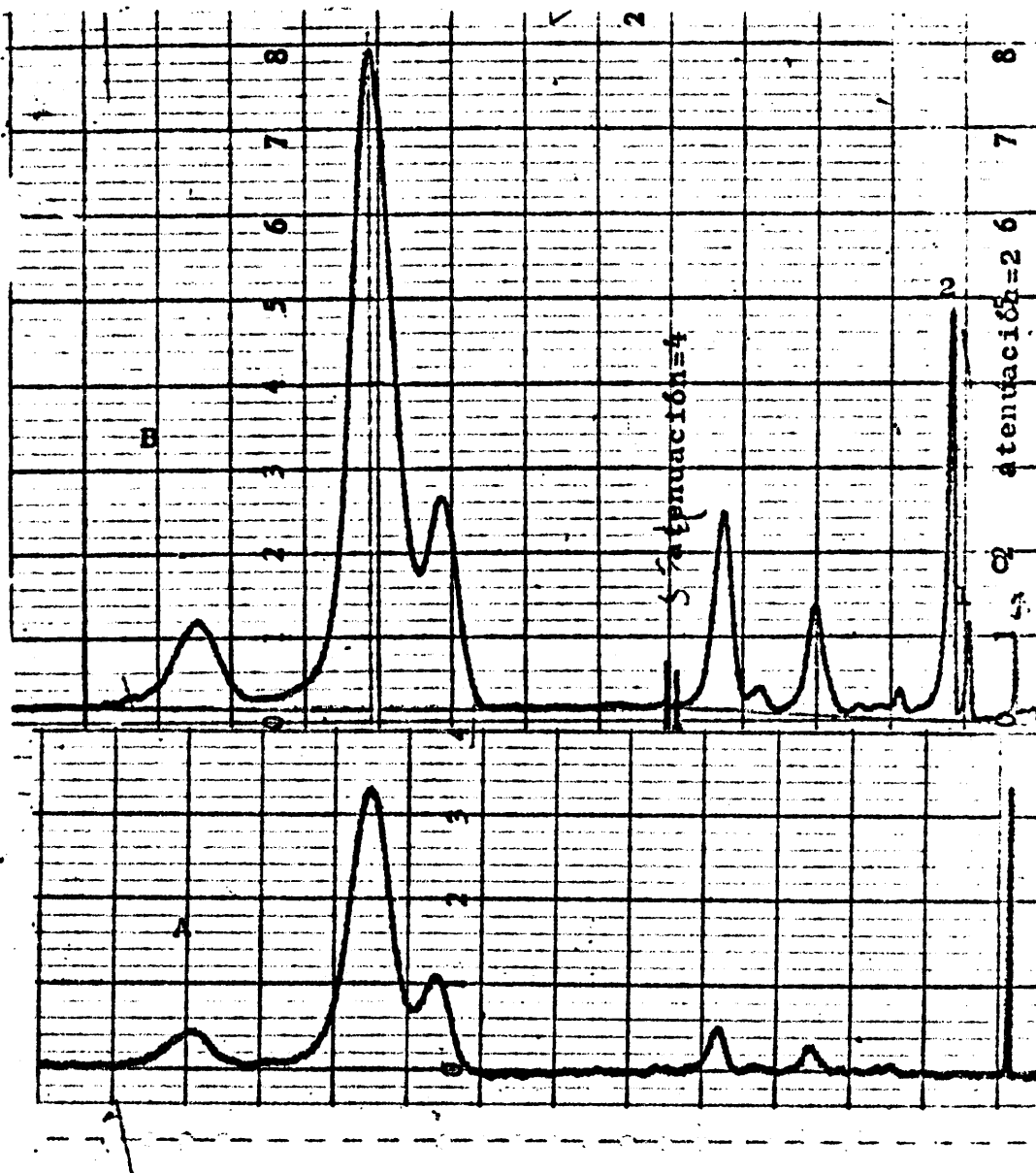
Fig. 3



Análisis de esteres.- Mod.F-20.Columna capilar DEGA, a 165°C.
Velocidad de papel: 2400 mm/hr.

O-disolvente (xileno) ; 1-miristato de metilo; 2-miristato de sec-butilo; 3-palmitato de metilo ; 3'-palmitoleato de metilo; 4-palmitato de secbutilo; 5-estearato de metilo.

Fig. 4



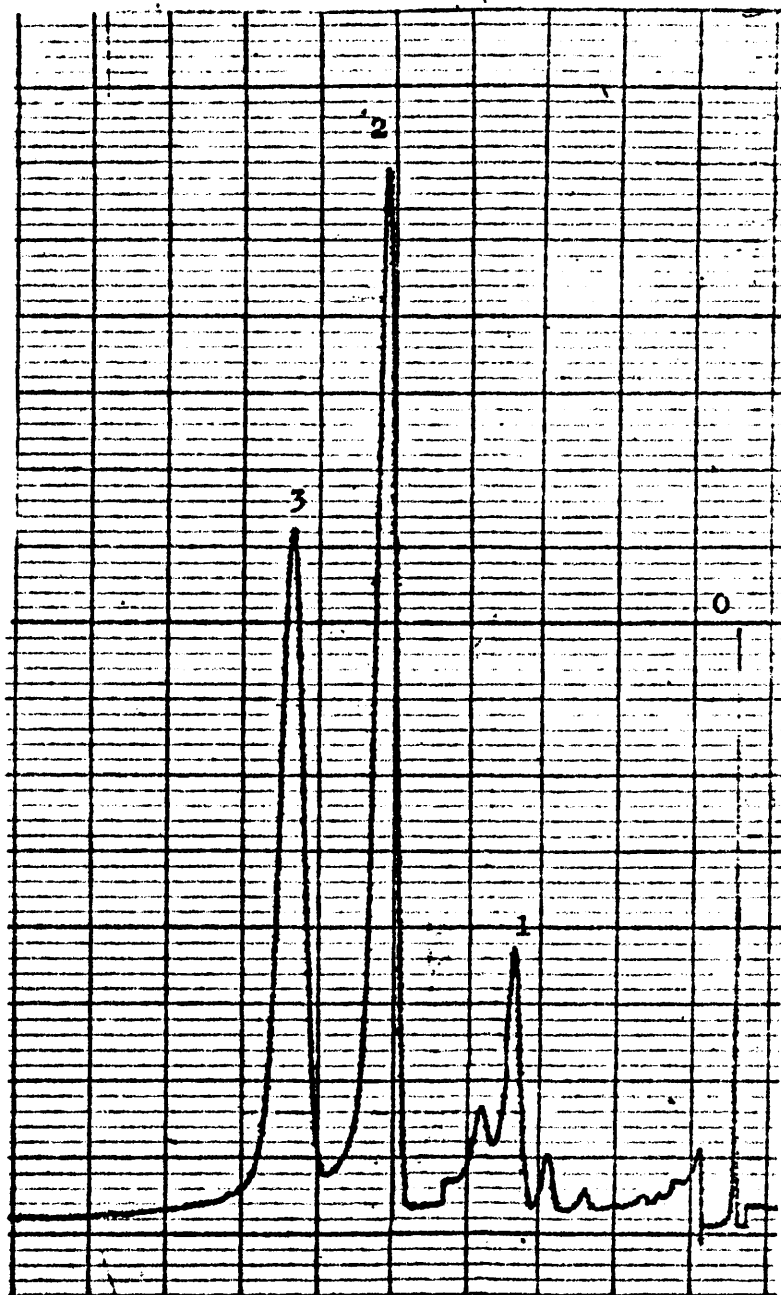
Determinación de mezclas metanol-acetona en xileno.-

Mod.116-E.Detector de conductividad termica (hilo caliente).
 Columna inox.de 2 m de long., 4.65 mm diam.int..Marlophen 87,
 sobre Cromosorb W al 2.5%. Gas portador: hidrogeno, 100 ml/m:
 Velocidad papel: 1200 mm/hr. T₂ col: 75°C . T₂ iny: 150°C

A) xileno

B) xileno con adición de aprox.un 2% en peso de una
 mezcla metanol-acetona (8/1 vol.) 0-aire ; 1-acetona
 2-metanol.

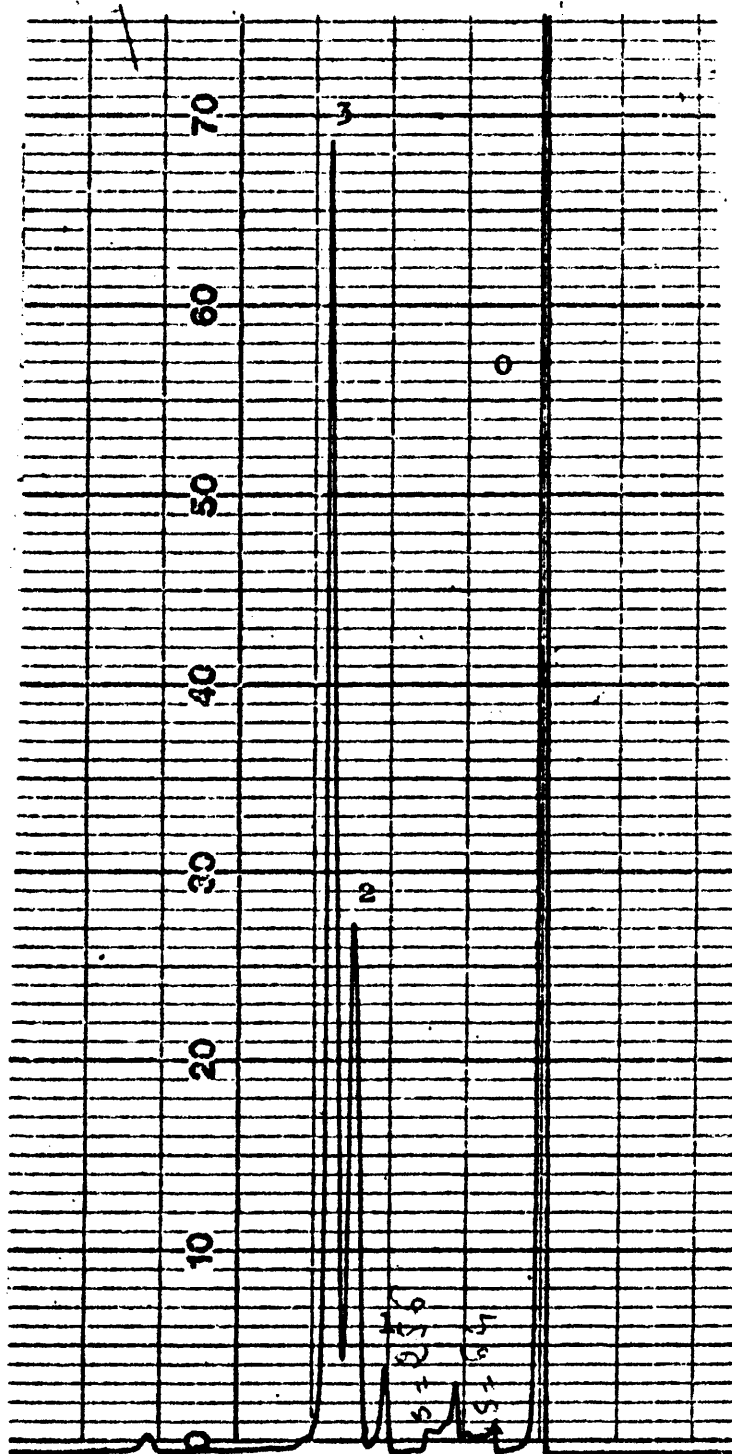
Fig. 5



Análisis de aldehidos y dimetil-acetales.- Mod.F-7.
 Detector FID.Col.inox.SE-30 de 2 m de long., 2,32 mm
 diam.int.Cromosorb W al 5%. Gas portador: nitrogeno
 60 ml/min. velocidad papel 600 mm/min. T_{col}.175°C.
 T_{iny}.300°C.

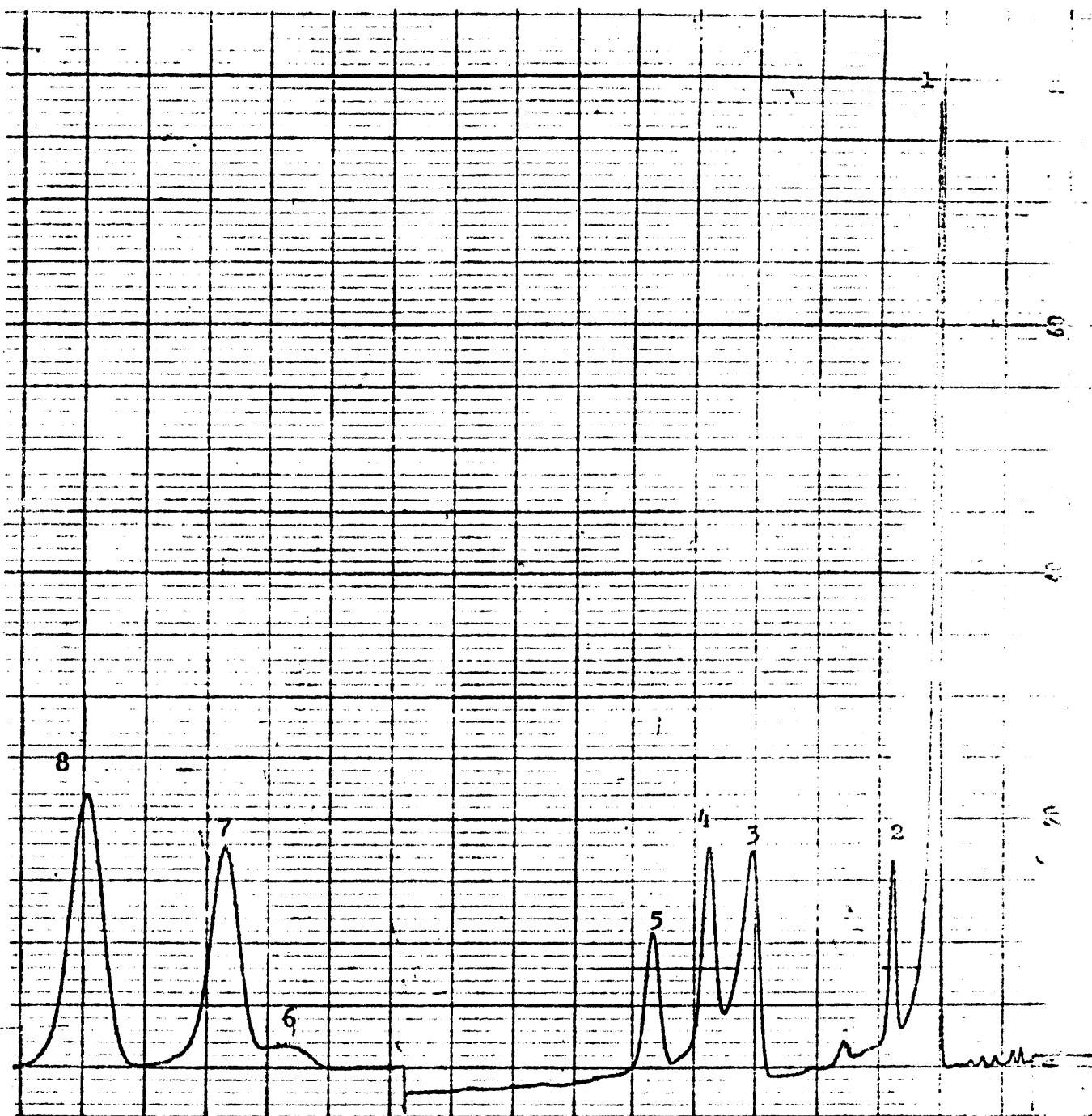
0-disolvente ; 1-miristaldehido; 2-miristato
 de metilo; 3-dimetil-acetal del miristaldehido.

Fig. 1



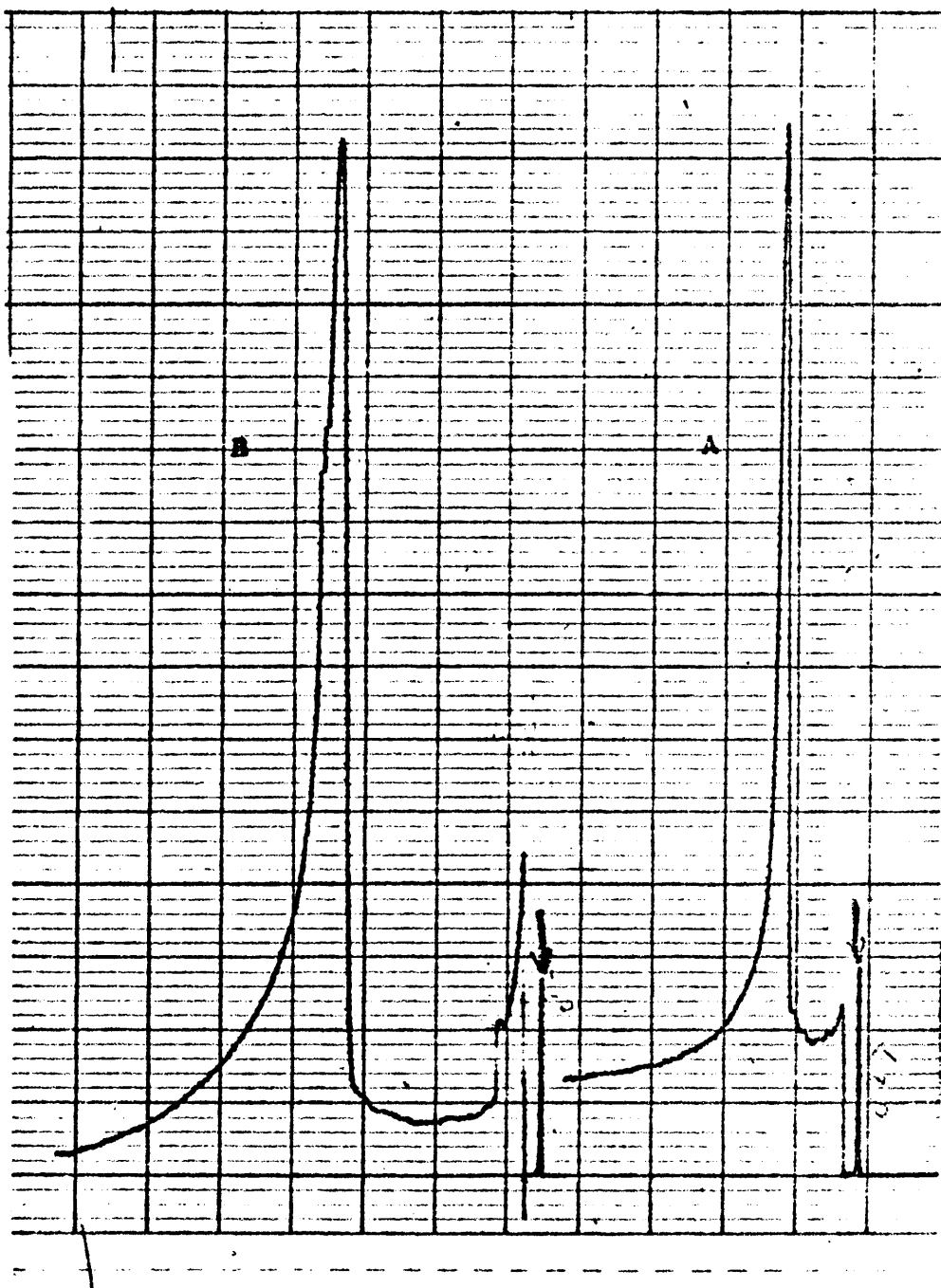
Análisis de aldehidos y dimetilacetales.- Mod.F-20.
Columna capilar DEGA, a 165°C. Velocidad de pappl:
 2400 mm/hr.
 0-disolvente ; 1-miristaldehido; 2-dimetilace-
 tal de miristaldehido; 3-miristato de metilo.

Fig. 7



Análisis de esteres, aldehidos y alcoholes grasos.- Mod.F-7.
 Detector FID. Columna inox. 2 m de long., 2,32 mm diam.int...
 Versamid 900 sobre Cromosorb W al 5%. Gas portador:nitrogeno,
 60 ml/min. Velocidad de papel: 600 mm/hrs. T_{col}=185°C, T_{iny}. 300°C
 O-inyección; 1-miristaldehido+alcohol laurico; 2-mirista-
 to de metilo; 3-palmitaldehido+alcohol miristico; 4-miristato
 de sec-butilo; 5-palmitato de metilo; 6-alcohol palmítico;
 7- palmitato de sec-butilo; 8-estearato de metilo.

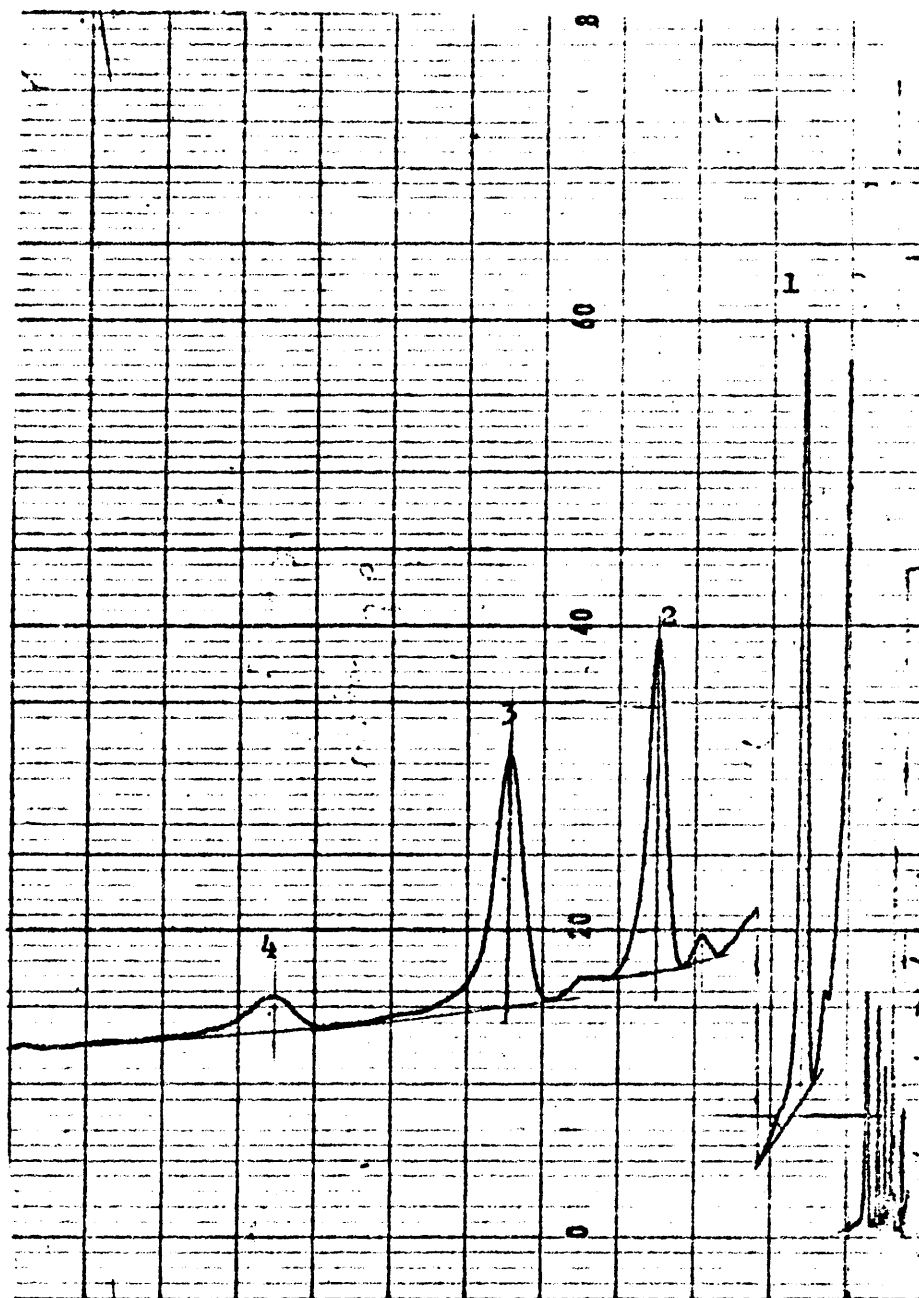
Fig. 8



Análisis de dicetonas.- Mod.F-7. Detector FID. Col.inox. SE-30 de 1 m de long, 2,32 mm. diam.int., 6romosorb W al 5%. Gas portador: nitrógeno, 40 ml/min. Velocidad papel: 600 mm/hr. T_o col: 275°C . T_o iny.450°C.

Dos inyecciones sucesivas de : A) dimiristilo
B) dipalmitilo.

Fig. 9



1. Análisis de dicetonas.- Iguales condiciones que en anterior cromatograma, excepto que la columna es de doble longitud (2 m).

Dicetonas resultantes en un proceso de transesterificación, tras añadir dilaurilo como patron.

1-dilaurilo; 2-dimiristilo; 3-miristil-palmitilo (dicetona mixta); 4-dipalmitilo.

Fig. 10

los esteres presentes, bien siguiendo el procedimiento anteriormente indicado (por preparación de mezclas conocidas), o bien por simple cálculo si se disponía de los factores con respecto al estearato de metilo, ya que el cociente de los factores de dos compuestos A y B, referidos a un patrón común, es igual al factor del primer compuesto A referido al segundo compuesto B.

Factores de corrección se han hallado siempre que se ha cambiado de columna cromatográfica o de aparato. Aparte esto, para una columna y aparato determinado, se ha comprobado que los factores no variaban sensiblemente con las condiciones operatorias, y en el caso de ser así, se han elegido aquellas condiciones, en las cuales estas variaciones eran mínimas. Como criterio para establecer estas últimas se han determinado las desviaciones "d" (expresadas en %) respecto al valor medio obtenido de cinco cromatogramas. En general estas desviaciones no son superiores al 5%, aunque es difícil establecer límites precisos, pues el error con que se mide R_c , origen de tales desviaciones, depende en alto grado del valor de la relación real R que se trata de determinar.

En las tablas II, III, IV y V, se dan algunos ejemplos de obtención de factores de corrección, entresacados de las numerosas determinaciones, que hubo necesidad de realizar.

TABLA II (Calibrado de esteres)

Aparato: 116-E.- Detector: conductividad térmica (hilo caliente).
 Columna N° 1. BDS.- Long.: 2 m.- ϕ : 4,65 mm.- Cromosorb W (80-100).
 H_2 : 100 ml/min.- 200° C.- Inyector: 300° C.

- 1º) Variación "v": velocidad papel de registro. Inyección: 0,4 .
 Mezcla miristato de metilo/palmitato de sec-butilo.
 Atenuación: 1.

V mm/hr	R	R _c	f	d %
300	0,987	1,052	0,937	18
600	0,987	1,076	0,917	3
1200	0,987	1,145	0,863	5

- 2º) Idem mezcla miristato de metilo/estearato de metilo.

300	1,00	0,805	1,242	9
600	1,00	0,984	1,016	5
1200	1,00	1,054	0,948	4

- 3º) Variación cantidad inyectada (y complementariamente cambio de atenuación). Velocidad de papel: 1200 mm/hr. Mezcla: miristato de metilo/estearato de metilo.

Cantidad y atenuación	R	R _c	f	d %
0,4 μ ; a= 1	1,00	1,054	0,948	4
1 μ ; a= 2	1,00	1,029	0,971	3
1,6 μ ; a= 4	1,00	1,004	0,996	4
2,4 μ ; a= 8	1,00	0,987	1,013	2,5

- 4º) Variación en la relación R. 1,6 μ . a= 2. Velocidad papel: 1200 mm/hr. Mezcla: palmitato de sec-butilo/estearato de metilo.

R	R _c	f	d %
0,923	0,915	1,008	1
1,213	1,170	1,030	2,5
1,009	0,950	1,060	3
0,786	0,765	1,027	3
0,665	0,624	1,065	2,5

TABLA III (Calibrado de esteres)

Aparato F-20.- Detector FID.- Columna N° 1. Capilar DEGA.-
 Gas portador: nitrógeno, 1 ml/min.- Alimentación detector:
 H₂: 35 ml/min, aire: 320 ml/min. 165°C.- Inyector: 350°C.-
 Velocidad papel: 2400 mm/hr.

1º) Mezcla miristato de metilo/estearato de metilo

R	Rc	f	d %
2,160	2,760	0,78	1,2
2,160	2,740	0,79	0,7
1,389	1,755	0,79	0,7
0,919	1,162	0,79	0,7
0,536	0,643	0,83	5,0

2º) Mezcla miristato de sec-butilo/estearato de metilo

0,666	0,703	0,95
-------	-------	------

3º) Mezcla palmitato de metilo/estearato de metilo

0,640	0,654	0,98
-------	-------	------

4º) Mezcla palmitato de sec-butilo/estearato de metilo.

0,727	0,730	0,99
-------	-------	------

TABLA IV (Calibrado metanol/acetona)

Aparato 116-E.- Detector de conductividad térmica (hilo caliente).- Columna N° 3, Marlophen 87. Long : 2 m. ϕ : 4,65 mm. Cromosorb W (80-100).- H_2 : 100 ml/min.- 75°C.- Inyector: -- 150°C.- Velocidad papel : 1200 mm/hr.- Mezcla metanol/acetona.

R	Rc	f	d %
0,25	0,20	1,25	10
0,59	0,50	1,18	5
0,78	0,66	1,18	5
0,96	1,04	0,92	15
1,19	1,11	1,07	4

Todos los valores de Rc corresponden a promedios - de cinco cromatogramas.

En los casos en que f no varía excesivamente con - la relación R, como ocurre con los esteres, los valores de f, utilizados en las determinaciones cuantitativas posteriores, corresponden a los valores promedios para diferentes R.

OTRAS TECNICAS

Cromatografía en capa fina

Los diversos análisis cromatográficos se llevaron a cabo sobre placas de gel de sílice, previamente activadas, de 250 y 1 mm de espesor según se tratase de cromatografía en escala analítica o en escala preparativa. Para la primera se emplearon placas de tamaño 5 x 20 cm y 20 x 20 cm según los casos, y placas de 20 x 20 cm y 20 x 40 cm para la segunda. Utilizando estas últimas se llegaron a depositar hasta 100 mg por placa del producto a separar. Se empleó por lo general xileno como disolvente, siendo las soluciones de un 10% aproximadamente.

Cómo eluyente se utilizó en la mayor parte de los casos benceno anhidro, empleándose también en otros tolueno para éste fin. La elución se llevo a cabo siguiendo la técnica vertical en todas las cromatografías analíticas y en las preparativas llevadas a cabo sobre placas 20 x 20 cm. En las preparativas llevadas a cabo sobre placas 20 x 40 cm, la elución se realizó siempre siguiendo la técnica horizontal. Cómo reveladores se emplearon p-diclorofluoresceina y rodami na 6G preferentemente.

Las diversas bandas obtenidas en las cromatografías llevadas a cabo en escala preparativa, se extrajeron en

un aparato Soxhlet, con éter sulfúrico durante 5 horas. Los extractos etéreos una vez concentrados, se inyectaron y caracterizaron por G.L.C., realizándose espectros infrarrojos de los mismos a continuación. (Espectrógrafo utilizado; Perkin Elmer modelo 137-E).

En estas condiciones se caracterizaron y determinaron los Rf de esteres, dicetonas, aciloinas, aldehidos, - dimetilacetales, ácidos y productos de condensación del aldehido, cuyos valores se dan en la tabla V.

Tabla V (Rf encontrados) +

	Rf
Miristoina	0,3 ₀
Dimetilacetal (Miristaldehido)	0,3 ₄
Miristato Metilo	0,5 ₀
Miristaldehido	0,5 ₅
Dimiristilo	0,6 ₇

Las manchas correspondientes a los ácidos libres tienen un recorrido prácticamente nulo, y las referibles a productos de condensación de los aldehidos corren casi con el frente (Rf \approx 0,9).

Preparación y evaluación de suspensiones de Na y Na/K en xileno.

+ Aunque los valores dados se refieren a derivados del ácido mirístico (C₁₄), no existen prácticamente diferencias -- cuando se trata de derivados de los ácidos palmítico (C₁₆), y láurico (C₁₂).

Las primeras se prepararon a partir de una dispersión Fluka de Na en parafina al 50% y las segundas partiendo de una aleación Na/K relación 1:1 en peso líquida a temperatura ambiente. El xileno utilizado, de la casa Merck, se había desecado previamente por destilación sobre Na metálico.

Las finas emulsiones de Na/K se consiguieron con la ayuda de un dispersador de cabeza sencilla del tipo Premier Mill³³⁾, de 26 x 26 mm, provisto de un motor de 9.000 r.p.m.

En el caso de las dispersiones de Na, obtenidas -- por simple dilución de la suspensión original de Fluka, se separó la parafina procedente de dicha suspensión mediante sucesivos lavados con xileno seguidos de decantación de la capa xilénica correspondiente. Con objeto de evitar la destrucción de metal activo por oxidación del mismo se extremaron las precauciones en todos los casos llevándose a cabo todas estas operaciones en atmósfera inerte de N_2

Se determinó la alcalinidad de la solución resultante de descomponer la suspensión con una mezcla alcohol-agua, por volumetría realizada con ClH en presencia de fenolftaleína, pudiendo conocerse así las normalidades de las suspensiones empleadas.

Interesaba determinar asimismo el tamaño y distribución de partículas de las citadas suspensiones, lo que se logró con la ayuda de un microscopio Galileo provisto de una

retícula de 1 mm, siendo el juego utilizado de 17 mm; 64X; - 15X;, (1 div. = 2μ). Se midieron del orden de 200 partículas en cada caso, determinándose así la curva de distribución de las mismas, estando comprendido el tamaño medio entre 8 y 16μ . En la fig. 11 se muestra una de las curvas ca racterísticas obtenidas.

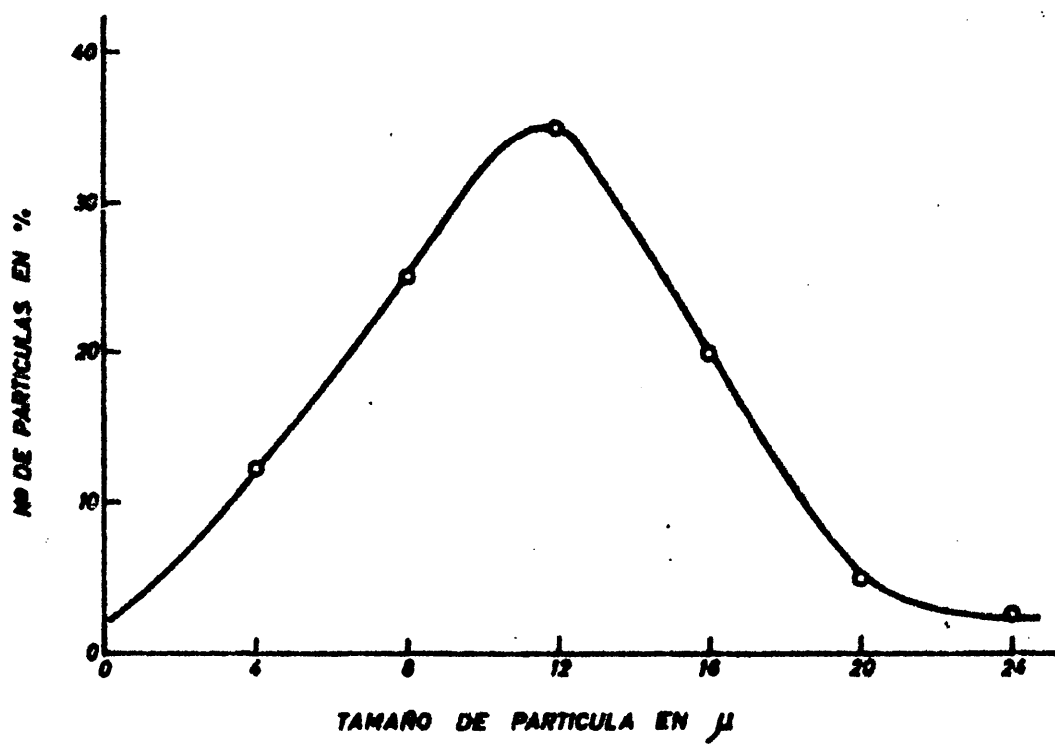


FIG. 11

Determinación de metal activo.

La valoración de las suspensiones de Na/K o Na conduce a valores que incluyen no sólo el metal presente como tal, sino también el oxidado. Para comparar suspensiones preparadas en diferentes épocas y también para comprobar el estado de conservación de las mismas, se han valorado rutinariamente además de por alcalimetría, por desprendimiento de Hidrógeno. Para ello se ha utilizado un aparato del tipo de los empleados en la determinación de hidrógenos activos³⁴⁾, fig. 12, provisto de una bureta de 4,8 cc de capacidad máxima, dividida en centésimas de cc, (para valoraciones de Na), y otro con 1,5 cc de capacidad, con divisiones de 0,005 cc - (para las de Na/K).

La forma de realizar la medida era la siguiente: - en el bulbo B del matraz se introducía un volumen determinado de suspensión y en el A, cuidadosamente, un volumen conocido de una sustancia capaz de reaccionar con el metal ("matador"). El sistema se purgaba con N_2 entrando a través de la llave H_a , teniendo abierta la H_b , y el matraz se introducía todo él en un baño de agua a la temperatura ambiente. -- Después de unos minutos se cerraban las llaves H_a y H_b . Cuando el equilibrio se había alcanzado (no se producía descompensaciones entre las dos columnas de mercurio), se abría rá

- H_a : llave de 2 pasos
 H_b : llave de 3 pasos
 B : brazo de la vasija de
 reacción donde se co-
 loca la suspensión
 A : brazo de la vasija de
 reacción donde se co-
 loca la sol. tampón o
 el ácido oleíco
 C : depósito móvil de lí-
 quido barométrico
 R : depósito regulador

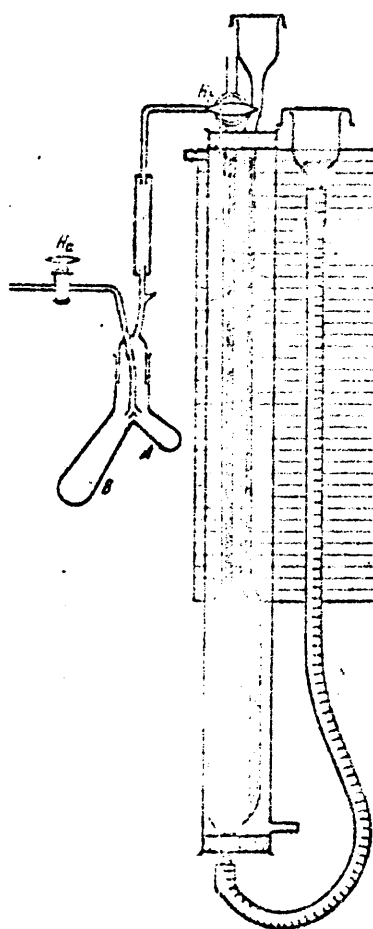


fig. 12.

pidamente la llave H_b para restablecer la presión ambiente, volviéndola a cerrar se esperaba aún unos minutos para comprobar si efectivamente se mantenía el equilibrio, anotando la lectura (y se procedía a realizar la mezcla, la lectura correspondiente a las dos columnas una vez enrasadas). Para ello se inclinaba el matraz (la unión con la bureta es flexible), realizando la mezcla entre los componentes de los dos bulbos. Bajando verticalmente el depósito se volvían a enrasar las columnas hasta no observar variación. La lectura inicial menos la final daba la variación de volumen, referible al hidrógeno desprendido.

El valor así obtenido, reducido a condiciones normales, menos el blanco (obtenido de análoga forma, pero sustituyendo la suspensión de metal por xileno exclusivamente), referido también a condiciones normales, nos da el valor V_o correspondiente a la medida. Se observó que éste valor no correspondía al teórico y dependía de los volúmenes de xileno y "matador" puestos en juego, de la naturaleza de éste último e incluso del aparato utilizado. Sin embargo comprobamos que si estos factores se mantenían constantes, la relación $V_o/V_o(\text{teórico})$ también era constante. Se comprobó --asimismo que dicha relación seguía manteniéndose, si variando la cantidad de metal en la muestra de dispersión a valorar, el volumen de la misma se mantenía constante.

Los resultados incluidos en las tablas VI y VII - confirman este hecho. Estos han sido obtenidos de la siguiente

TABLA VI (Medidas de desprendimiento de H_2)

Aparato graduado en 0,01 cc

Suspensión de Na 0,286 N

Volumen total de suspensión y xileno: 1 cc

Volumen de solución de matado: 1 cc sol. tampón (PO_4H_2Na/PO_4HNa_2)

Valor del "blanco": + 0,10 cc (760 mm, 0° C.)

Y	V_o en cc	$\frac{V_o}{Y \times N}$
0,35	0,97	9,6
0,50	1,36	9,5
0,75	1,97	9,2
1,00	2,66	9,3

TABLA VII (Medidas de desprendimiento de H_2)

Aparato graduado en 0,005 cc

Suspensión de Na/K 0,02395 N

Volumen total de suspensión + xileno: 2 cc

Volumen de ácido oleíco de "matado": 0,2 cc

Valor del "blanco": + 0,08 cc (760 mm; 0° C.)

Y	V_o en cc	$\frac{V_o}{Y \times N}$
0,50	0,10 ₃	8,6
0,75	0,15 ₅	8,6
1,00	0,19 ₈	8,3
1,50	0,28 ₂	7,9
2,00	0,36 ₈	7,8

te forma: se depositaba en el bulbo B del matraz de "matado" un volumen Y de una suspensión de normalidad conocida, completando con xileno, hasta un volumen determinado (en el caso de Na 1 cc, y en el de Na/K 0,2 cc). El volumen de "matador" era constante en todas las determinaciones, 1 cc de solución tampón ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}/\text{PO}_4\text{HNa}_2$; pH=6,88) para el Na, y 0,2 cc de ácido oleíco, grado técnico, para el Na/K .

En las columnas correspondientes se dan los valores para Y, V_o (según se definió anteriormente), así como el cociente $V_o/Y \times N$, donde N es la normalidad de la suspensión empleada. Como puede observarse este cociente que representa los cc de H_2 medidos por milimol de metal, es constante, y supone para las medidas hechas con el primer aparato el 82 % del teórico y el 75 % para el segundo.

Manteniendo pues constantes las condiciones de "matado", se han podido comparar suspensiones preparadas en diferentes épocas, o una misma suspensión a distintos tiempos de conservación; los valores antes hallados se han mantenido sensiblemente constantes, incluso para suspensiones conservadas durante más de dos meses.

El haber utilizado dos aparatos para estas medidas se justifica por el hecho de que las suspensiones de Na/K que hemos manejado eran de menor concentración que las de Na (debido a la mayor actividad como catalizador de esta aleación), desprendiendo para volúmenes del mismo orden vo-

lúmenes menores de H_2 . En el aparato de 4,8 cc de capacidad la separación entre dos divisiones sucesivas de la escala - (0,01 cc) es de 0,66 mm, en tanto que en el de 1,5 cc dicha separación (0,005 cc) es de 1,5 mm.

Conviene también indicar que en el caso de las -- emulsiones de Na/K se ha utilizado ácido oleíco como "mata-dor", por dos razones. En primer lugar, porque la reacción con una solución acuosa era muy violenta y cabía el peligro de que se produjese alguna chispa, en caso de que la purga con N_2 no hubiese sido total, con la consiguiente pérdida de H_2 . En segundo lugar porque se pensó en la posibilidad de determinar cuantitativamente metanol, que había sido detectado en el medio de reacción por cromatografía gaseosa - en ensayos previos, en cuyo caso se quería eliminar la posibilidad de que éste pudiese producirse por hidrólisis de los esteres metílicos una vez matada la reacción, teniendo en cuenta que la concentración del mismo habría de ser muy pequeña, y que una ligera hidrólisis podría falsear los resultados.

RESULTADOS CINETICOS

Ensayos previos

Como ya se indicó en la introducción, previamente al estudio cinético a realizar con la aleación Na/K, se intentó conseguir un medio homogéneo donde se pudiese realizar la reacción de transesterificación, ensayando como posibles catalizadores compuestos orgánicos de carácter básico. Así fueron ensayados: piridina, anilina y β -fenil-etil-amina, en concentraciones respecto a la mezcla miristato de metilo-palmitato de sec-butilo que llegaron a ser de hasta un 20 % en peso, empleando benceno como disolvente y calentando a reflujo, sin que se consiguiese transesterificación.

Los alcóxidos alcalinos, como ya hemos apuntado anteriormente, son catalizadores ampliamente empleados en las reacciones de transesterificación de grasas, si bien se utilizan, al igual que los metales, en dispersión. Con el objeto indicado anteriormente, se intentaron encontrar medios capaces de solubilizar los alcóxidos. Por supuesto que daban excluidos aquellos disolventes que pudiesen participar en la reacción, como son los alcoholes, que darían lugar a alcoholisis. Para nuestros ensayos se probaron como posibles disolventes: dioxano, decalina y nitrometano, to--

dos ellos exentos de humedad. Aunque ya a priori conocíamos la insolubilidad de los alcóxidos en tales disolventes, se hizo el intento con la esperanza de que incluso la pequeñísima cantidad de aquellos que quedase en disolución fuese ca--paz de provocar la transesterificación, por lo menos a temperaturas próximas a las de sus puntos de ebullición. Los alcóxidos ensayados fueron el metóxido, sec-butóxido y ter-butóxido sódicos y el ter-butóxido potásico.

Los ensayos se realizaron calentando, bajo agita--ción y en atmósfera inerte, el alcóxido libre de alcohol y recientemente preparado, en el disolvente o mezcla de disolventes elegidos; la solución así obtenida se separó del resto de alcóxido insoluble por decantación, y una parte de la misma se añadió a la mezcla de esteres. Todos los ensayos --fueron negativos ya que no se produjo transesterificación.

A la vista de estos resultados, se abordó el estudio de las reacciones de transesterificación en medio heterogéneo, comenzando por la aleación Na/K. En primer lugar se -realizaron una serie de experiencias destinadas a determinar el orden de concentración que permitiese seguir el curso de la reacción en un periodo de tiempo no superior al de una --jornada normal de trabajo, ya que la naturaleza del catalizador y su extrema labilidad obligaban a una contínua atención durante todo el proceso. Como medio de reacción fué elegido el xileno, que permitiría, en caso necesario, trabajar a temperaturas relativamente elevadas sin que la concentración su

friése cambios considerables por evaporación, a lo largo de dicho proceso; además, en este disolvente, las emulsiones - de Na/K son más estables que en otros disolventes más ligeros. La concentración de esteres elegida (C_E) fué del orden de 0,6 mol/l, lo cual hacía posible la determinación de los mismos por inyección directa de la mezcla de reacción, - una vez destruido el catalizador, en el cromatógrafo de gases modelo 116-E. Este modelo está provisto de detector de conductividad térmica, de sensibilidad considerablemente menor que el de ionización de llama de hidrógeno, que hemos - utilizado posteriormente.

Estos ensayos de transesterificación se realiza--ron en tubos cerrados, termostatizados a 30°C, descomponiendo directamente el contenido de cada uno de ellos, a dife--rentes tiempos de reacción, con ácido clorhídrico diluido. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente , en la que sólo se hacen constar aquellos valores que nos parecen más ilustrativos.

TABLA VIII(Experiencias con distintas concentraciones de emulsión Na/K)

$$C_E = 0,6 \text{ mol/l.}$$

experiencia	C _{Na/K}	tiempo	conversión
A	0,085 mol/l	0,5 h	completa
B	0,042 "	0,5 "	"
C	0,027 "	0,5 "	"
D	0,021 mol/l	0,5 h	6 %
		7 h	6 %
E	0,013 mol/l	0,5 h	4 %
		7 h	4 %

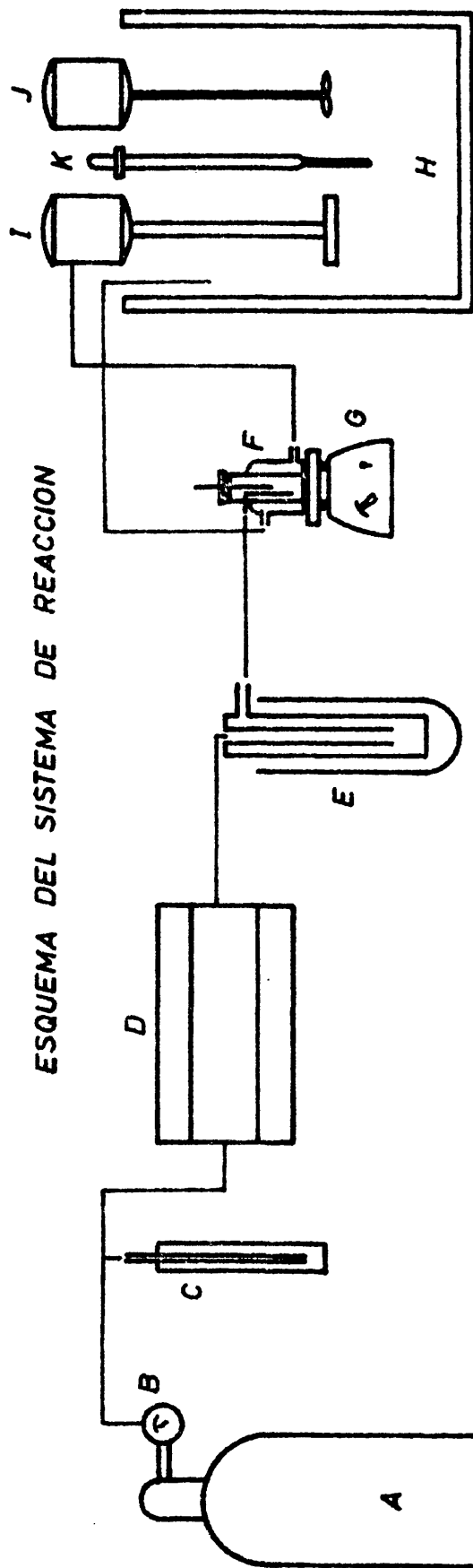
Se observó que la concentración de catalizador Na/K en estos ensayos parecía ser un factor extremadamente crítico, ya que para ciertos valores de la misma se conseguía una transesterificación total en poco tiempo, y para concentraciones ligeramente inferiores la reacción dejaba de progresar una vez iniciada. Por ello se decidió comenzar el estudio cinético utilizando un solo reactor en lugar de tubos separados, con lo que se aseguraría la constancia de la concentración de catalizador en todas las muestras. La relación de Na/K a esteres en peso, estaba comprendida entre el 0,1 y - 0,5% para las concentraciones de Na/K empleadas.

Cinéticas con emulsion Na/K como catalizador

El sistema de reacción adoptado después de hacer una serie de pruebas con diversos prototipos, estaba constituido por un reactor encamisado, provisto de agitación magnética, que permitía trabajar con cantidades de mezcla del orden de los 20 cc. Un esquema de dicho sistema se representa en la fig. 13.

Para evitar una pérdida del metal activo en la -- mezcla de reacción que podría originarse por ataque del oxígeno o del vapor de agua atmosférico, se llevaron a cabo todas las reacciones de transesterificación en atmósfera inerte de nitrógeno, para lo cual se hacía pasar una corriente de dicho gas a través de la mezcla de reacción con un flujo de 5-6 cc/min. Se extremaron la precauciones en la purificación de la corriente de nitrógeno empleada y se comprobó el grado suficiente de pureza de la misma, (no se acusaba destrucción de la suspensión de Na/K si previamente se hacía -- pasar el nitrógeno a través de un horno con virutas de co--bre a 500°C y a continuación sobre gel de sílice anhidra a la temperatura del aire líquido). Dada la extrema facilidad con que el Na/K emulsionado se desactiva por ataque de oxígeno o agua, que como se ha indicado obligó a eliminarlos -- de la corriente de nitrógeno, aún utilizando este gas con --

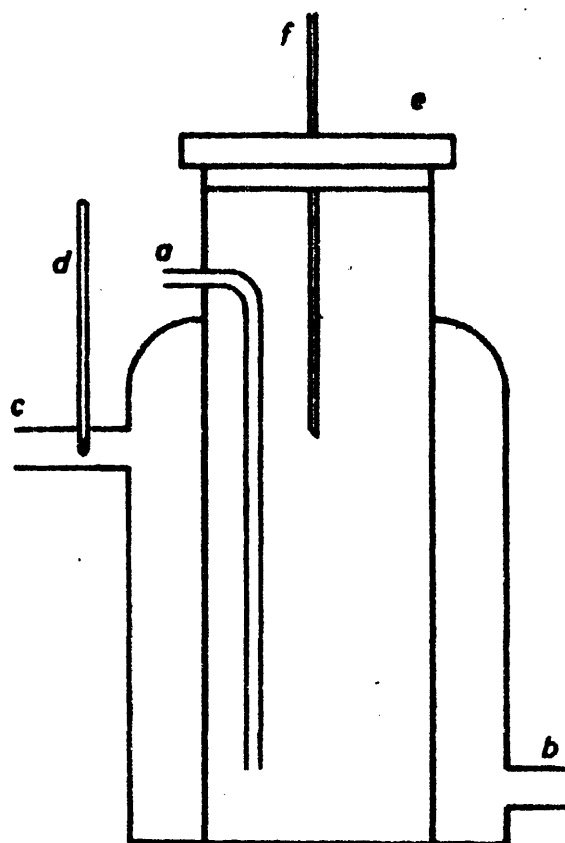
ESQUEMA DEL SISTEMA DE REACCION



- A : Bala de N₂
- B : Manoreductor
- C : Regulador de presión (tubo ent.)
- D : Horno con virutas de Cu (500°C)
- E : Frasco Dewar con Gel de sílice (aire líquido)
- F : Reactor
- G : Agitador magnético
- H : Termostato
- I : Motor de circulación de agua
- J : Motor de agitación
- K : Termómetro de contacto

FIG. 13 a

REACTOR



a : Entrada de N₂

b : Entrada de agua

c : Salida de agua

d : Termómetro en 1/10 °C

e : Tapón de caucho

f : Aguja toma-muestras

FIG. 13 b

la máxima pureza que existe en el comercio, el sistema se comprobaba cada vez que se iniciaba una nueva serie de ciné ticas, haciéndolo funcionar durante 24 horas seguidas con la emulsión de Na/K en xileno, y valorando la cantidad de metal activo por medida del desprendimiento de hidrógeno al destruir la citada emulsión, en muestras tomadas a diferentes tiempos. La constancia en los volúmenes de hidrógeno -- desprendidos por unidad de volumen de emulsión, mostraba -- que se cumplía la condición requerida.

La mezcla de reacción se preparaba añadiendo el volumen necesario de una mezcla equimolecular de miristato de metilo y palmitato de sec-butilo a la cantidad de xileno calculada de acuerdo con la de suspensión a emplear, de for ma que la relación de esteres en la mezcla de reacción se mantuviera del 0,620 moles/l, (este volumen era de 4 cc en el caso de que se trabajase con un volumen total de mezcla de 20 cc). La cantidad de suspensión venía determinada por la normalidad de la misma, previamente valorada por alcalimetría, y por la concentración de Na/K deseada según los ca sos.

La adición de los reactivos se realizaba en la si guiente forma: en el reactor, mantenido a la temperatura de la experiencia, se introducían los volúmenes de xileno y de esteres necesarios en cada caso. Se dejaba durante 10 minutos para que adquiriese la temperatura de termostatización, y a continuación se añadía el volumen de emulsión Na/K en -

xileno, necesario para llegar a las concentraciones requeridas, considerando este momento como tiempo cero y comenzando a funcionar la agitación.

Conviene señalar que con objeto de comprobar la reproducibilidad en el pipeteo al añadir la suspensión, se hicieron una serie de valoraciones de la misma, consiguiéndose una reproducibilidad que se consideró como aceptable, teniendo en cuenta que el error total referido a la media de los valores obtenidos era del orden del 3%. En la tabla IX se ponen de manifiesto las desviaciones obtenidas para una serie de valoraciones.

TABLA IX

(Valoraciones de 0,1 cc de una emulsión Na/K frente a ClH
0,0101 N)

	<u>cc ClH</u>		<u>cc ClH</u>
1)	2,90	6)	3,02
2)	3,10	7)	3,01
3)	3,13	8)	3,11
4)	3,02	9)	2,92
5)	3,14	10)	3,06

Valor medio en cc de ClH gastados = 3,06

Error \approx 3 %

Emulsión Na/K = 0,309 N.

Asimismo, antes de utilizar las diferentes emulsiones preparadas, nos asegurábamos de que tuviesen un grado suficiente de disgregación, determinando el tamaño y distribución de partículas en cada caso, de la manera ya descrita, y comprobando que la medida del hidrógeno desprendido al tomar un volumen determinado de la misma, estaba de acuerdo con los valores obtenidos como términos de comparación; es decir, que el volumen de hidrógeno desprendido por un mol de Na/K en la emulsión era igual al determinado con anterioridad en el aparato de 1,5 cc de capacidad, en las condiciones ya reseñadas de destrucción del catalizador. -- Por otra parte evitábamos el trabajar con suspensiones preparadas algún tiempo atrás, y nunca conservábamos una misma suspensión más de un mes, extremando además las precauciones para su conservación durante este tiempo, en el que permanecía en atmósfera de nitrógeno.

También nos asegurábamos en cada caso de la pureza de los esteres empleados eliminando cuidadosamente la acidez, procurando no utilizar esteres preparados algún tiempo atrás, y controlando en cada caso la acidez de los mismos por medidas de sus índices de acidez (I. A.), inferiores siempre a 1 mg de KOH consumida por 1 g de ester, de forma que la cantidad de Na/K metal que podría destruirse por causa de la misma estuviese dentro del entorno del error experimental.

La toma de muestras se realizaba pipeteando 0,2 cc

de la mezcla de reacción que se "mataban" con 0,2 cc de solución tampón $\text{PO}_4\text{HNa}_2/\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ ($\text{pH}=6,88$), con objeto de mantener el pH neutro y evitar así la pérdida de esteres por saponificación de los mismos, la cual podría alterar su relación una vez "matada" la muestra, en caso de ocurrir preferentemente la de uno de ellos.

En algunas de las cinéticas realizadas se siguió simultáneamente la desaparición del Na/K como metal durante el transcurso de la reacción. Para ello, la muestra extraída del reactor, (en estos casos se extraían 2 cc en lugar de 0,2 cc con objeto de poder hacer las medidas con relativa precisión, si bien ello nos obligaba a disminuir el número de muestras extraídas), se introducía en el aparato de medida de desprendimiento de H_2 , y se mataba allí con 0,2 cc de ácido oleíco, obteniendo así un valor, V'_0 , de acuerdo al procedimiento ya descrito. Como la concentración de Na/K en la mezcla era conocida, se podía deducir el volumen de H_2 , V_0 , que le correspondería, de acuerdo con el calibrado previo descrito anteriormente, y suponiendo que todo el Na/K hubiera continuado en forma metálica. Su relación, V'_0/V_0 , era pues una medida del metal todavía presente, y su diferencia a 100, el % del metal consumido como tal.

Por último es conveniente aclarar que nosotros hemos llamado "conversión", para un tiempo determinado, al cociente entre los moles de miristato de sec-butilo y palmitato de metilo, formados a lo largo del proceso, (mezcla que

será equimolecular como la de partida), y el número total - de moles de esteres que existen en ese mismo tiempo, expresado en %.

Los datos referentes a todas las cinéticas efectuadas vienen expresados en estos términos, y los valores - obtenidos se incluyen en las tablas X a XIII. Todas las - - efectuadas con emulsión Na/K fueron llevadas a cabo a temperatura de 30° C.

En los casos en que se seguía simultáneamente la pérdida de Na/K metálico, se dan los resultados obtenidos - en la correspondiente tabla, expresados en % de metal activo consumido.

TABLA XTemperatura : 30° C.

Proporciones de la mezcla : $C_E = 0,620 \text{ mol/l.}$
 $C_{Na/K} = 0,0284 \text{ mol/l.}$
 $\frac{C_{Na/k}}{C_E} = 0,0458$

Cinética 1ª

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)	% Na/K metal consumido
0	0	10
1	6,6	33
2	48,3	45
3	50,0	100

Cinética 2ª

0	0	7
1	19,2	30
2	48,7	66
3	48,8	100

Cinética 3ª

0	0	0
0,5	3,4	25
1	36,8	66
1,25	47,2	100
1,5	49,9	-
1,75	50	-

Cinética 4ª

0	0	24
1	5,5	55
2	41,8	100
4	49,5	-

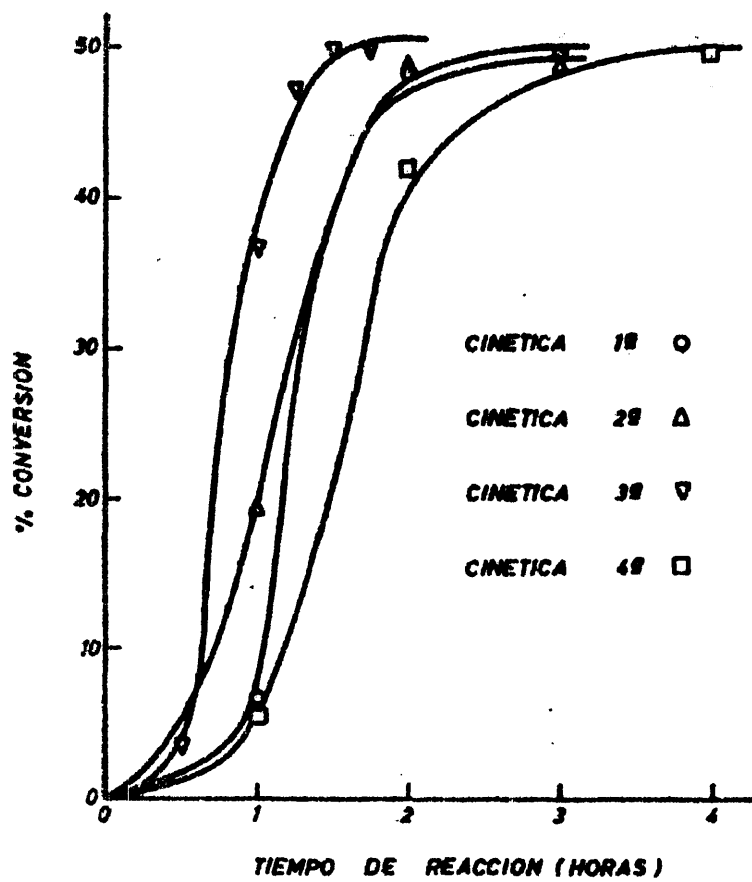


FIG. 14 (Tabla X)

TABLA XITemperatura : 30° C.Proporciones de la mezcla :

$$C_E = 0,620 \text{ mol/l.}$$

$$C_{Na/K} = 0,0268 \text{ mol/l.}$$

$$\frac{C_{Na/K}}{C_E} = 0,0432$$

Cinética 5ª

Tiempo de reacción (h)

Conversión (%)

0	0
0,5	11,0
1	20,0
1,5	24,3
2	28,5
2,5	31,6
3	32,2
5	36,7

Cinética 6ª

0	0
0,5	3,6
1	26,9
1,5	39,4
2	44,2
2,5	46,6

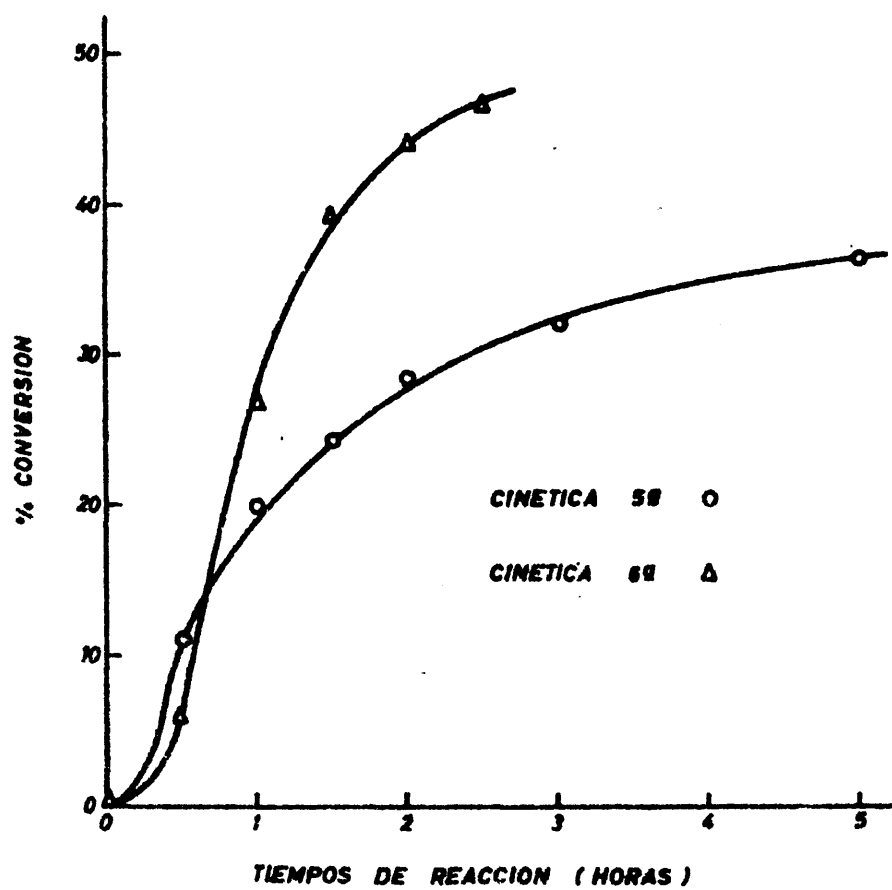


FIG. 15 (Tabla XI)

TABLA XIITemperatura : 30° CProporciones de la mezcla :

$$C_E = 0,620 \text{ mol/l.}$$

$$C_{Na/K} = 0,0252 \text{ mol/l.}$$

$$\frac{C_{Na/K}}{C_E} = 0,0406$$

Cinética 7ª

Tiempo de reacción (h)

Conversión (%)

0	0
0,5	5,0
1	12,0
1,5	15,4
2	17,5
2,5	20,4
3	22,1
4	22,5
15	22,8

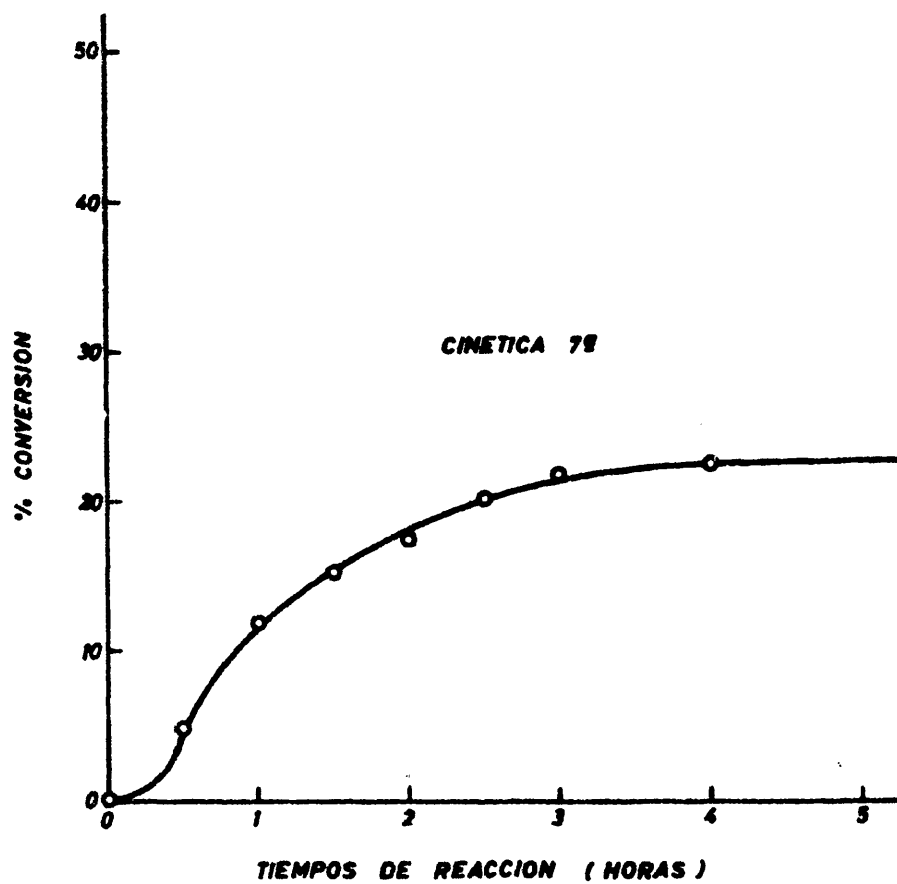


FIG. 16 (Tabla XII)

TABLA XIIITemperatura : 30° C.Proporciones de la mezcla :

$$C_E = 0,620 \text{ mol/l.}$$

$$C_{Na/K} = 0,0236 \text{ mol/l.}$$

$$\frac{C_{Na/K}}{C_E} = 0,0381$$

Cinética 8ª

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)	% Na/K metal consumido
0.	0.	30
0,5	2,9	50
1,5	21,7	65
2,5	36,6	85
3,5	39,2	100

Cinética 9ª

0.	0.	38
0,25	1,0	69
0,5	2,5	88
1.	14,7	90
1,75	22,3	100
2,5	25,8	-
5	26,1	-

Cinética 10ª

0.	0.	69
0,25	1,2	80
0,5	2,4	100
1.	7,7	-
1,5	13,8	-
2.	15,7	-
2,5	17,8	-
3,5	17,0	-

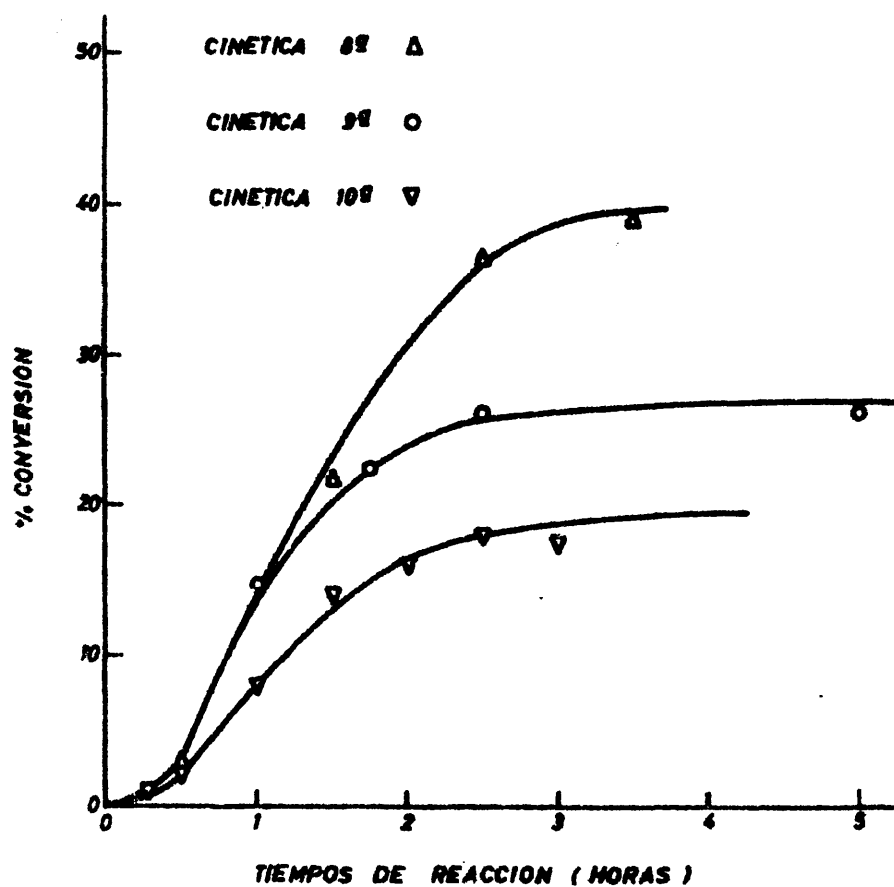


FIG. 17 (Table XIII)

Como puede deducirse de los datos dados en las tablas, la única diferencia entre las mismas es la concentración de catalizador empleada en cada caso, ligeramente decreciente de la X a la XIII. Conviene señalar, sin embargo, -- que se utilizaron emulsiones Na/K distintas para cada serie de cinéticas (si bien eran equivalentes en cuanto a distribución de partículas y contenido en metal activo). La fun--ción conversión-tiempo no es reproducible, aún para las cinéticas incluidas en una misma tabla (realizadas con la misma emulsión), como se desprende al considerar los resulta--dos obtenidos y más claramente, al observar las curvas experimentales correspondientes (fig. 14, 15, 16 y 17). En algunos casos la reacción deja de progresar al cabo de un cier--to tiempo.

Simultáneamente con la realización de estas ciné--ticas se llevaron a cabo algunas experiencias en orden a poner en claro algunos puntos de gran interés en relación con el mecanismo posible de la reacción. Estas experiencias, -- por haber sido realizadas con la aleación Na/K y con un criterio cinético, serán incluidas en este apartado y expues--tas a continuación.

TABLA XIV

(Comprobación de que no hay desprendimiento de H_2 al mezclar
los esteres con suspensión Na/K 0,2395 N)

Aparato graduado en 0,005 cc

			Variación volumen (en 2 horas)
1º	1,8 cc xileno + 0,2 cc xileno		0
2º	1,98 cc xileno + 0,02 cc susp.		0
3º	1,8 cc xileno + 0,2 cc susp.		- 0,10 cc
4º	1,8 cc (esteres en xileno, $C_E=0,62$) + 0,2 cc susp.		- 0,10 cc
5º	1,8 cc (esteres en xileno, $C_E=0,62$) + 0,2 cc susp.		- 0,15

Esta experiencia se realizó, en la forma acostumbrada, en el aparato de medida de H_2 , con el matraz de "matado" termostatzado a $30^\circ C$. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, después de introducir las soluciones a mezclar en los bulbos correspondientes, se procedió a realizar la mezcla. Las contracciones de volumen consignadas en la tabla XIV (que se producían de inmediato al realizar las mezclas), y las relativas a la mezcla de xileno y suspensión ("blanco"), son del mismo orden. Al cabo de 2 horas seguían sin apreciarse nuevas variaciones. Para la cantidad de emulsión puesta en juego, y suponiendo que todo el Na/K reaccionase con hidrógenos activos, el volumen V_0 que se debería haber determinado de acuerdo con nuestro calibrado sería -- del orden de 0,5 cc.

TABLA XV

(Prueba de transesterificación con $MeO^-(Na/K)^+$ en la misma proporción molar que el Na/K)

Temperatura : $30^\circ C$.

Proporciones de la mezcla : $C_E = 0,620 \text{ mol/l}$

$$C_{MeO^-(Na/K)^+} = 0,024 \text{ mol/l}$$

$$\frac{C_{MeO^-(Na/K)^+}}{C_E} = 0,0387$$

Tiempo de reacción (h)	% conversión
0,5	0
1	0
2	0
4	0
22	0

Esta experiencia se realizó añadiendo al xileno - la cantidad necesaria de Na/K, de forma que la concentración de éste en la mezcla total de reacción fuese de $0,024 \text{ mol/l}$ comenzando la agitación en este momento. A continuación se añadió metanol en proporción estequiométrica, de forma que el $\text{MeO}^- (\text{Na/K})^+$ formado quedara en la mezcla en la citada - concentración. Por último, una vez equilibrada la temperatura, se añadió al conjunto la cantidad requerida de la mez--cla de esteres. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción, observándose que no ocurría transesterificación - para la citada concentración de $\text{MeO}^- (\text{Na/K})^+$, siguiendo el curso del proceso en la forma acostumbrada durante 22 horas.

TABLA XVI(Prueba de alcoholisis con $\text{MeO}^- (\text{Na/K})^+$ y MeOH en exceso)Temperatura : 30° C.

Proporciones de la mezcla :

$$C_{\text{palmit. sec-but.}} = 0,31 \text{ mol/l.}$$

$$C_{\text{MeOH}} = 0,31 \text{ mol/l.}$$

$$C_{\text{MeO}^- (\text{Na/K})^+} = 0,024 \text{ mol/l.}$$

$$\frac{C_{\text{MeO}^- (\text{Na/K})^+}}{C_{\text{MeOH}} + C_{\text{pal. secbut.}}} = 0,0387$$
Cinética 11ª

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
0	0
0,5	7,7
1	14,5
2	29,1
3	40,8
4,5	56,4
7	66,6
9	66,4

Esta cinética de alcoholisis se llevó a cabo en forma análoga a la experiencia anterior. Esta vez se añadió a la mezcla de suspensión de Na/K en xileno metanol en exceso, de forma que después de reaccionar con el Na/K presen--tes, se formara metóxido sodico-potasico en una concentra--ción 0,024 mol/l y la concentración del metanol sobrante en la mezcla de reacción fuese la misma que la del palmitato - de sec-butilo que se añadía a continuación. La concentra- -ción de $\text{MeO}^- (\text{Na/K})^+$ era suficiente para provocar una al- -coholisis, cuyo equilibrio se alcanzaba cuando se había formado un 66,6% de palmitato de metilo.

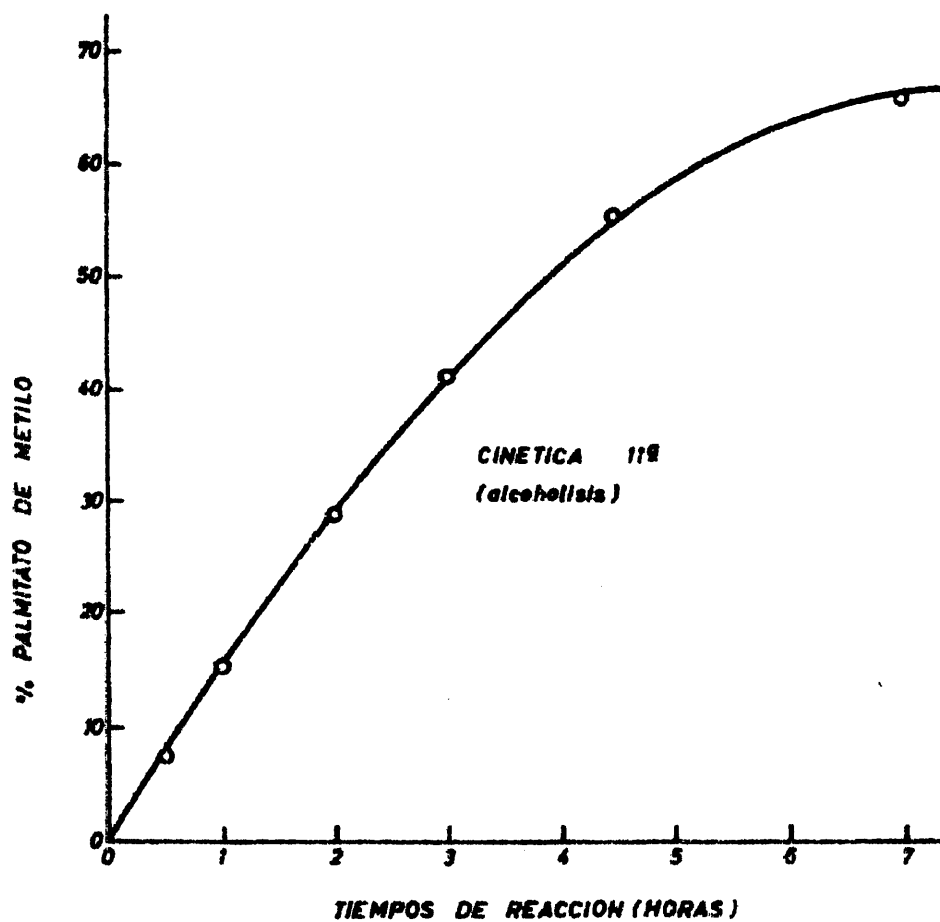


FIG. 18 (Tabla XVI)

Cinéticas con suspensión de Na como catalizador

Utilizando el mismo sistema de reacción que el caso de las cinéticas realizadas con emulsión Na/K, y siguiendo el procedimiento operatorio descrito para aquéllas con anterioridad, (excepto que la adición de reactivos se hacía en orden inverso, termostatizando previamente la dispersión de Na y agregando después la mezcla de esteres) se inició el estudio cinético de la transesterificación empleando suspensión de Na en xileno como catalizador. Dicha suspensión se preparaba a partir de una dispersión de Na en parafina al 50 %, de procedencia comercial (Fluka), de la cual se pesaba la cantidad necesaria calculada, a la que se añadía un volumen determinado de xileno. Se disgregaba a continuación mediante agitación y con objeto de eliminar la parafina procedente de la dispersión original se lavaba repetidas veces con cantidades conocidas de xileno, hasta que la mancha correspondiente a la parafina, detectada por cromatografía en capa fina, desaparecía por completo. La parafina se eliminaba, con el fin de que su presencia no pudiese inducir a error al tratar de investigar por cromatografía en capa fina los productos que se formaban en el curso de la transesterificación. Conviene resaltar que se observaron las mismas precauciones en su preparación y conservación que en el

caso de las suspensiones de Na/K, llevándose a cabo todas - las operaciones en atmósfera inerte de nitrógeno y determinándose periódicamente el tamaño y distribución de partículas, valorándose por alcalimetría, y controlando la constancia de metal activo presente, por medidas en el aparato de desprendimiento de hidrógeno de 4,8 cc de capacidad de bureta.

Se hicieron pruebas cinéticas con diferentes concentraciones de Na con el fin de determinar una adecuada, - que permitiera seguir la marcha de la reacción de una forma satisfactoria. Como era de esperar, la concentración requerida en este caso era mayor que la necesaria para suspensiones de Na/K, debido a su menor actividad. Aquí se trabajó - con relaciones Na/esteres, en peso, comprendidas entre un 1 y 2 %.

A continuación se resumen en tablas los resultados obtenidos en los estudios cinéticos efectuados empleando diversas suspensiones de Na como catalizador.

Conviene aclarar que para las cinéticas incluidas en cada una de las tablas se ha utilizado una misma dispersión de Na, no así para las incluidas en tablas distintas.- Así a las series de las tablas XVII y XVIII que están efectuadas a la misma concentración de catalizador, les corresponden dispersiones de partida distintas (si bien, como ocurría en el caso del Na/K, aparentemente un mismo estado de

disgregación y conservación en metal activo). Lo mismo ocurre con los resultados de las tablas XIX, XX y XXI, a cada una de las cuales corresponde una dispersión preparada en distinta época.

La toma de muestras se ha realizado siguiendo el procedimiento habitual, pipeteando 0,2 cc de la mezcla de reacción y "matando" con 0,2 cc de solución tampón. El tubo de reacción en el que se efectuaba el matado se centrifugaba para separar un resto jabonoso que quedaba en la interfase xileno-agua, pudiendo así inyectar directamente en el cromatógrafo de gases la solución decantada.

En las cinéticas nº 16, 17, 18 y 19 (tabla XVIII) se ha determinado la cantidad de metanol presente cuando la mezcla había llegado al equilibrio de transesterificación. En estos casos, la muestra de 0,2 cc de mezcla de reacción se mató con 0,2 cc de ácido oleico en lugar de solución tampón, agregando a continuación un volumen conocido de una solución de acetona en xileno. Determinando la relación de áreas de los picos correspondientes a metanol y acetona, y haciendo uso de la curva de calibrado (incluida en el apartado de cromatografía de gases), se podía hallar el contenido en metanol de la muestra tomada.

En las experiencias cinéticas 24, 25, 26 y 27 (tabla XX), la variación de la acidez inicial en el medio de reacción se consiguió a partir de una solución preparada de

ácido mirístico en xileno, utilizando cantidades crecientes de la misma en la preparación de la mezcla de reacción y -- completando en cada caso con xileno para conseguir los valores de concentración requeridos.

En las figuras 19, 20, 21 y 22 se muestran gráficamente los resultados obtenidos, habiéndose utilizado una única escala con objeto de hacer más fácil la comparación visual entre las curvas cinéticas.

En la tabla XXII se dan los resultados obtenidos para la cinética 30ª, en la que se siguió, simultáneamente a la variación de la conversión en función del tiempo, las variaciones de los siguientes factores: nº de moles de esteres desaparecidos, nº de moles de Na metal consumidos, y la relación existente entre los picos correspondientes a las dicetonas formadas en el curso de la reacción de transesterificación.

El procedimiento operatorio, seguido para llevar a cabo estas determinaciones, era el siguiente: se extraía un volumen de 1 cc de muestra de la mezcla de reacción, y se mataba con 1 cc de solución tampón en el aparato de desprendimiento de H_2 , valorando así la cantidad de metal activo presente. A esta última mezcla se añadía un volumen determinado (0,5 cc) de una solución de estearato de metilo en xileno (0,484 N), centrifugando el conjunto a continuación e inyectando la solución xilénica en el cromatógrafo -

de gases para la determinación de la conversión y del total de esteres presentes, tomando el estearato de metilo como patrón. Una posterior inyección de la misma empleando la columna SE a elevada temperatura, permitía hallar la relación de áreas de los picos correspondientes a las dicetonas. En la fig. 23 se muestran gráficamente las curvas correspondientes a la variación de conversión y a la de Na metal consumido en función del tiempo.

TABLA XVII

(Influencia de las características de la suspensión de Na en el curso cinético de la transesterificación)

Suspensión de partida : A (Na/xileno, 0,132 N)

Proporciones de la mezcla : $C_E = 0,620 \text{ mol/l}$
 $C_{Na} = 0,105 \text{ mol/l}$
 $\frac{C_{Na}}{C_E} = 0,242$

Cinética 12ª.- Temperatura : 30° C.

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
0	0
0,5	4,8
1	14,8
1,5	18,3
2	28,5
2,5	33,5
3	38,5
3,5	39,6
4	41,7
4,5	43,6
18	49,9

Cinética 13ª.- Temperatura: 30º C.

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
0	0
0,5	1,5
1	10,0
1,5	18,5
2	25,0
2,5	27,8
3	33,7
3,5	35,7
4	39,2
4,5	41,0
18	48,0

Cinética 14ª.- Temperatura: 40º C.

0	0
0,5	16,2
1	29,0
1,5	36,7
2	43,7
2,5	48,4
4	49,4

Cinética 15ª.- Temperatura: 40º C.

0	0
0,5	13,4
1	30,1
2	39,5
2,5	47,0
3	48,0
4	49,0

TABLA XVIII

(Influencia de las características de la suspensión de Na -
en el curso cinético de la transesterificación)

Suspensión de partida: B (Na/xileno, 0,132 N)

Proporciones de la mezcla: $C_E = 0,620 \text{ mol/l}$

$C_{Na} = 0,105 \text{ mol/l}$

$\frac{C_{Na}}{C_E} = 0,242$

Cinética 16ª .- Temperatura : 30° C.

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
0,5	2,1
1	3,9
1,5	7,6
2	9,0
2,5	14,4
3	17,8
4	22,6
4,5	25,0
5	29,0
5,5	30,3
6	32,5
17,5	47,5

a t=17,5 h, determinación de MeOH: 8 mg en el total de mezcla
(20 cc) equivalente al 4,2 %, en moles, del miris
tato de metilo inicial

Cinética 17ª .- Temperatura : 30° C.

0,5	2,4
1	4,1
1,5	7,9
2	13,5
2,5	14,2
3	20,9
5	27,3
6	33,2
7	37,3
11	44,0
23	48,5

a t=23 h, determinación de MeOH: 7,5 mg en el total de mezcla
(20 cc), equivalente al 4% en moles, del miristato
de metilo inicial

Cinética 18ª .- Temperatura : 40º C.

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
0,5	7,0
2	30,9
5	44,9
8	48,7

a t=8 h, determinación de MeOH: 6,9 mg en el total de mezcla (20 cc), equivalente al 3,5 %, en moles, del Miris-tato de metilo inicial

Cinética 19ª .- Temperatura : 40º C.

0,5	9,2
1	18,6
1,5	25,7
2	32,4
2,5	34,7
3	38,9
3,5	43,6
4,5	45,8
5	46,4
8	48,9

a T=8 h, determinación de MeOH: 8,9 mg en el total de mezcla (20 cc), equivalente al 4,5 %, en moles, del miris-tato de metilo inicial

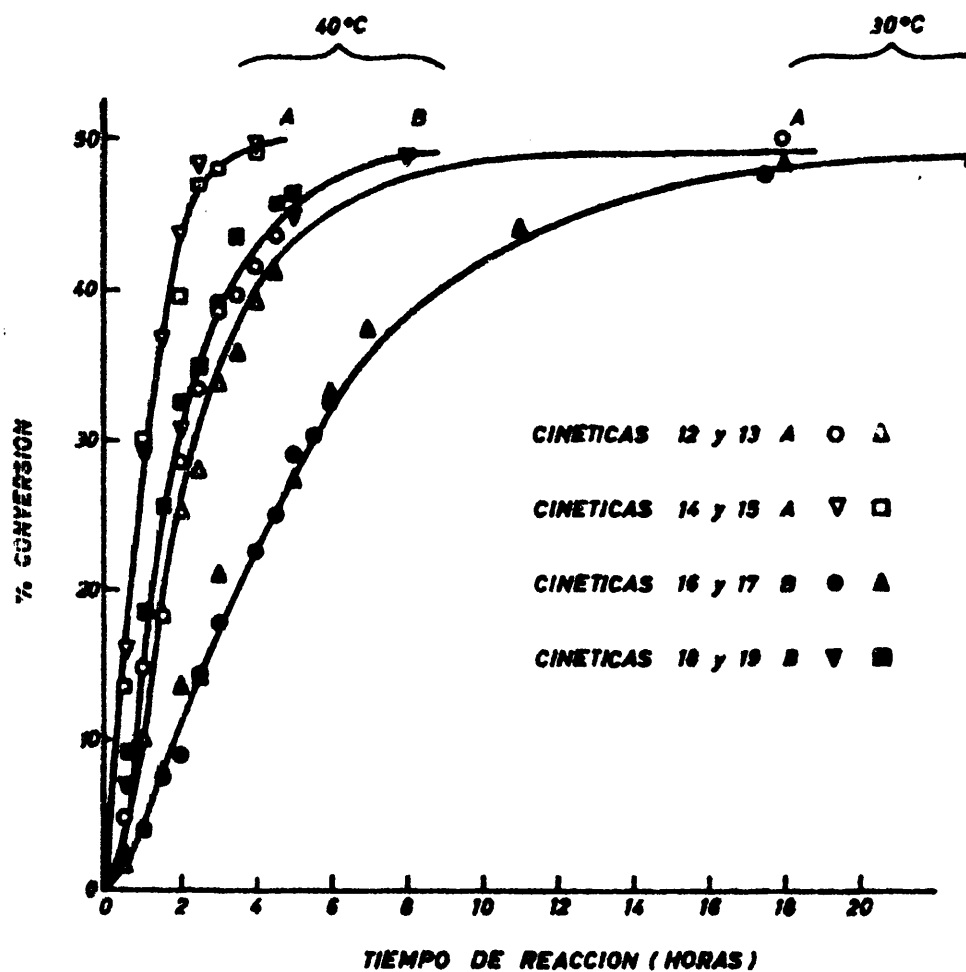


FIG. 19 (Tablas XVII y XVIII)

TABLA XIX

(Serie de cinéticas con dispersión de Na a diferentes temperaturas)

Suspensión de partida : C (Na/xileno, 0,145 N)

Proporciones de la mezcla : $C_E = 0,620 \text{ mol/l}$

$C_{Na} = 0,115 \text{ mol/l}$

$\frac{C_{Na}}{C_E} = 0,185$

Cinética 20ª.- Temperatura : 25º C

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
0,5	2,4
1	2,6
1,75	6,6
2,25	8,5
3,5	15,9
4	17,5
4,5	21,5
5	24,0
6	25,1
7	27,7
8	29,9
11	39,2
21	47,8

Cinética 21ª .- Temperatura : 30º C.

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
0,5	3,7
1	7,2
1,5	12,5
2	18,6
3	24,6
4	33,2
5	39,7
6	42,8
7	44,0
8	45,4
9	48,1

Cinética 22ª .- Temperatura : 40º C.

0,5	2,2
1	7,1
1,5	12,0
2	23,4
2,5	26,6
3	34,2
4	43,5
5	48,4
6	48,8

Cinética 23ª .- Temperatura : 45º C.

0,5	2,7
1	9,0
1,5	20,4
2	33,8
2,5	44,8
3	46,5
5	49,7

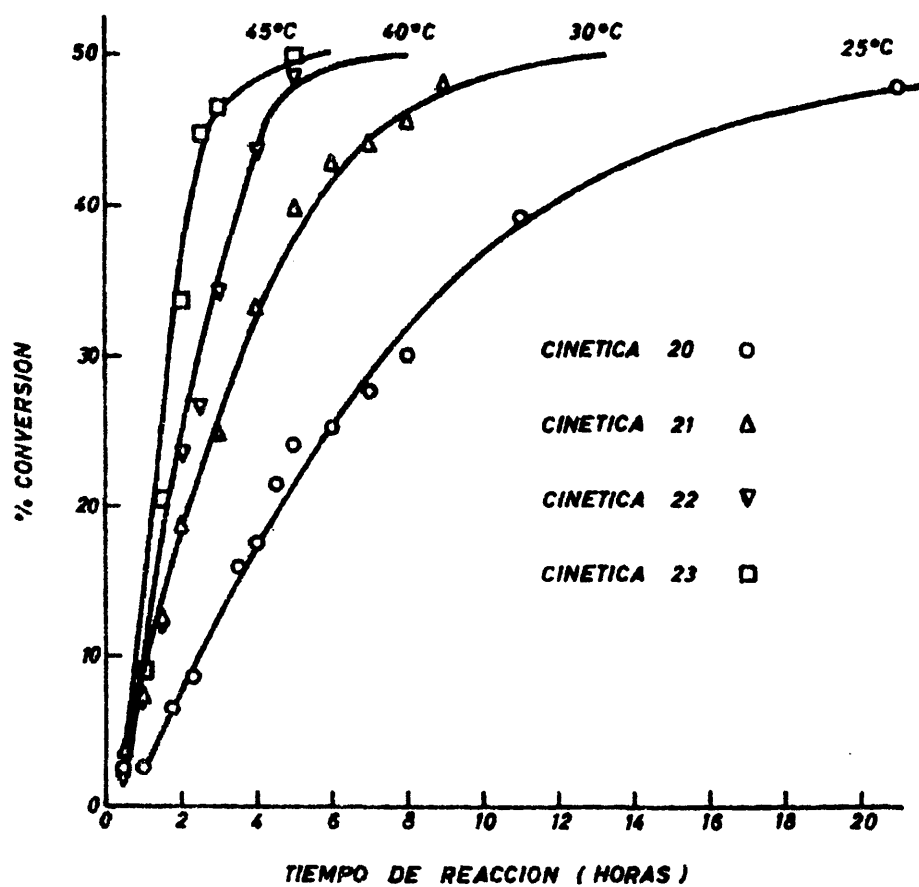


FIG. 20 (Tabla XIX)

TABLA XX

(Serie de cinéticas con suspensión de Na variando la acidez de la mezcla de reacción)

Temperatura : 30° C.

Suspensión de partida : D (Na/xileno, 0,2574 N)

Proporciones de la mezcla : $C_E = 0,620 \text{ mol/l}$

$C_{Na} = 0,128 \text{ mol.l}$

$\frac{C_{Na}}{C_E} = 0,206$

Cinética 24ª .- Na consumido por acidez = 1,28 % del presente

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
0,5	4,9
1	10,3
1,5	15,0
2	19,6
2,5	23,8
3	25,8
20	48,7

Cinética 25ª .- Na consumido por acidez = 2,5 % del presente

0,5	3,9
1	5,6
1,5	10,0
2	15,7
2,5	22,1
3	25,0
5	40,2
20	49,2

Cinética 26ª .- Na consumido por acidez = 3,7 % del presente

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
0,5	3,9
1	11,3
1,5	18,8
2	24,6
2,5	28,8
3	31,9
18	49,8

Cinética 27ª .- Na consumido por acidez = 6,2 % del presente

0,5	4,8
1	11,5
1,5	14,0
2	19,3
2,5	23,0
3	26,6
5	36,7
22	49,3

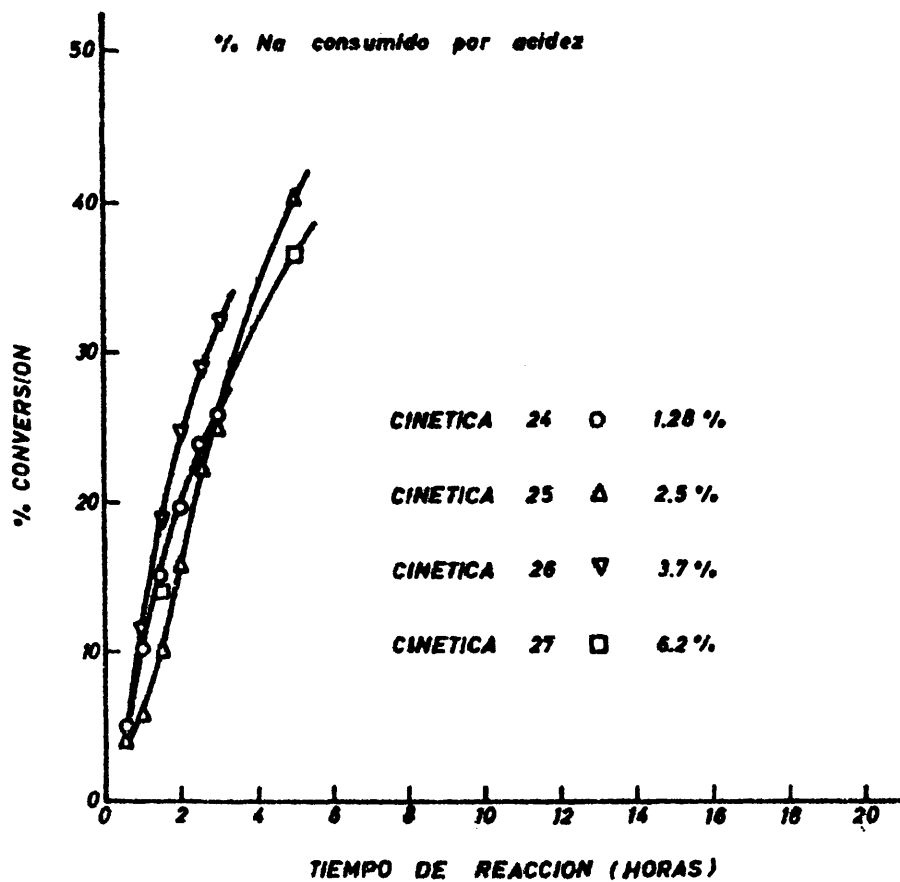


FIG. 21 (Tabla XX)

TABLA XXI

(Comparación de cinéticas variando la cantidad de Na en un
20 %)

Temperatura : 30° C.

Suspensión de partida : E (Na/xileno, 0,284 N)

Cinética 28ª .- Proporciones de la mezcla : $C_E = 0,620 \text{ mol/l.}$
 $C_{Na} = 0,141 \text{ mol/l.}$
 $\frac{C_{Na}}{C_E} = 0,227$

Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
0,5	4,7
1	9,2
1,5	14,2
2	18,5
2,5	23,3
3	26,9
18	49,1

Cinética 29ª .- Proporciones de la mezcla: $C_E = 0,620 \text{ mol/l.}$
 $C_{Na} = 0,113 \text{ mol/l.}$
 $\frac{C_{Na}}{C_E} = 0,182$

0,5	4,0
1	8,1
2	16,8
2,5	21,5
3	23,8
5	32,8
6	36,2
8	41,0
18	48,7

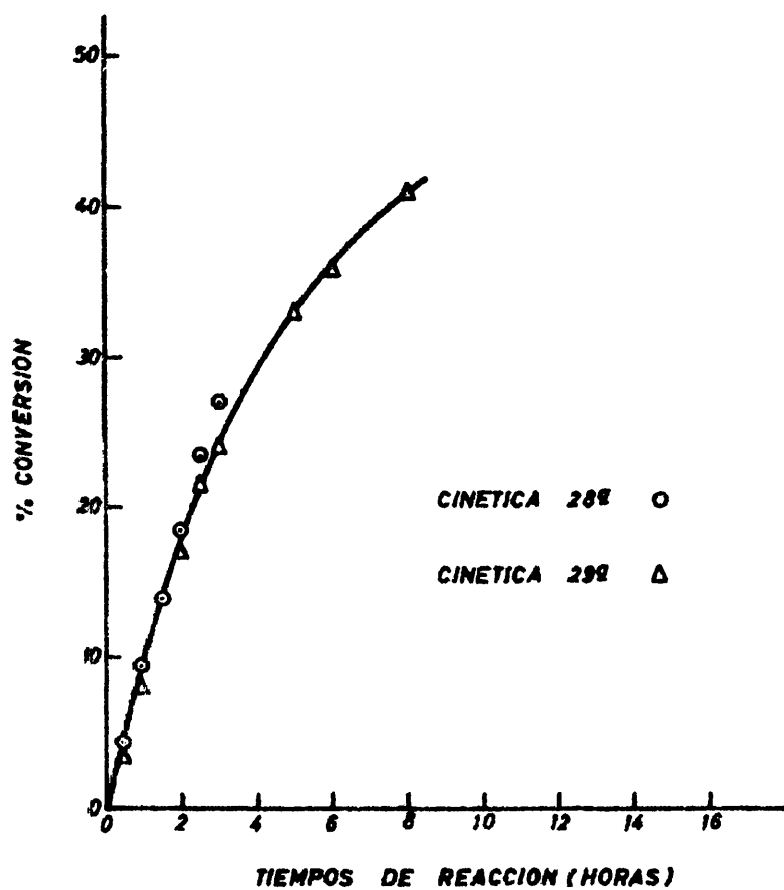


FIG. 22 (Tabla XXI)

TABLA XXII (Cinética 30°)

Suspensión de partida : F (Na/xileno, 0'9606 N)

Temperatura : 30° C.

Proporciones de la mezcla : C_E = 0'620 mol/l

C_{Na} = 0'144 mol/l

$\frac{C_{Na}}{C_E} = 0'288$

Tiempo de reacción	% conversión	% Na metal consumido	$\frac{\text{n}^\circ \text{ moles esteres consumidos}}{\text{n}^\circ \text{ moles Na consumidos}}$	Relación de áreas de las dicetonas (%)		
				Dimiristilo	Miristil-palmitilo	Dipalmitilo
5 min	0	10	--	100	--	--
45 min	3'2	47	0'3	100	trazas	--
1'5 h	18'8	66		85	15	--
2'5 h	31'8	71	0'3	66	34	trazas
4 h	40'8	77	0'5	33	58	9
7 h	47'8	100	0'8	36	52	12
10 h	49'6	100	1'2	37	51	12

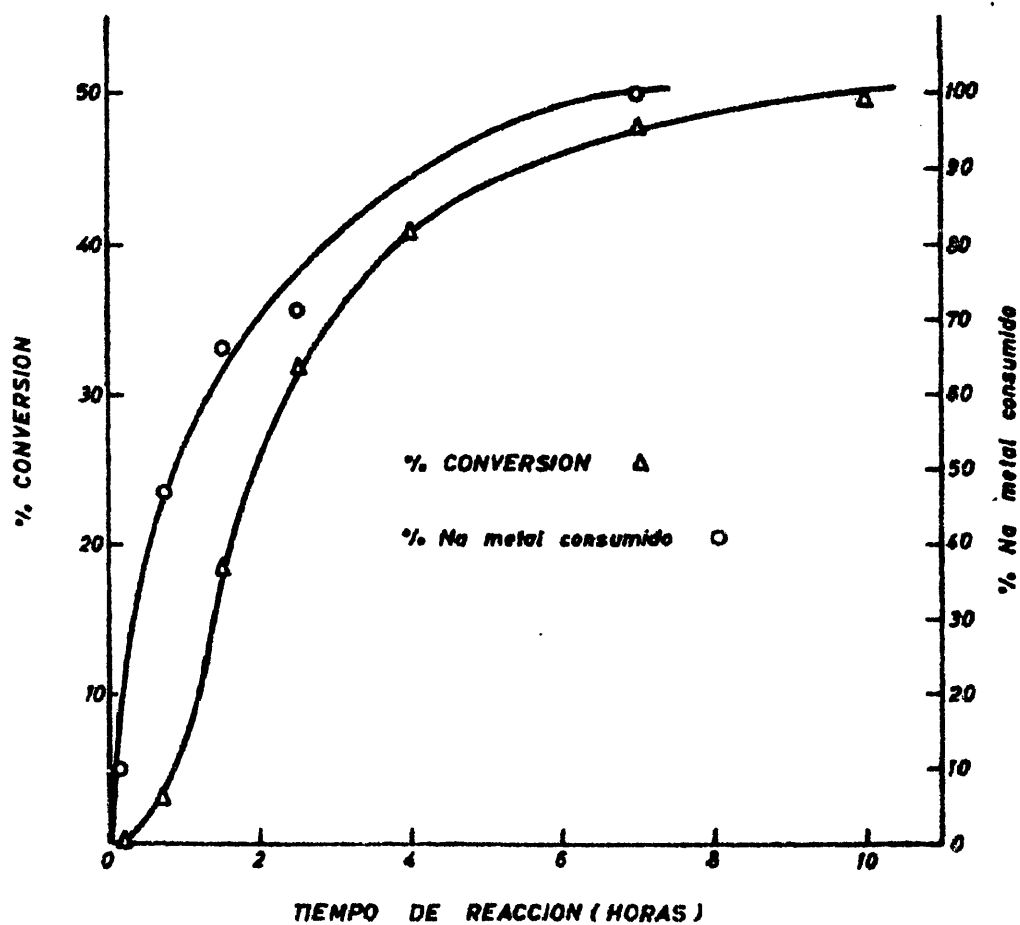


FIG. 23 (Tabla XXII)

IDENTIFICACION DE PRODUCTOS SECUNDARIOS FORMADOS DURANTE EL PROCESO DE TRANSESTERIFICACION

Simultáneamente a la realización del estudio ciné tico que acaba de describirse y empleando en la mayor parte de los casos las muestras utilizadas para el análisis de -- los valores de conversión, se ha llevado a cabo un trabajo-analítico más profundo de las mismas, con objeto de identificar y, en lo posible, valorar cuantitativamente los pro-- ductos que se forman en el curso de la transesterificación, ya que el metal Na o la aleación Na/K desempeñan su papel - analítico de una manera indirecta, reaccionando previamente con los esteres, según se indicó en la introducción al tratar de los antecedentes bibliográficos.

Para abordar el problema de la identificación se ha acudido fundamentalmente a las cromatografías en capa fi na y gaseosa, recurriendo a la espectroscopía I.R. en un me nor grado.

Ya desde que se habían empezado las experiencias- cinéticas, al desarrollar en capa fina muestras transesteri- ficadas, se puso de manifiesto la existencia, junto a la -- mancha principal de esteres, de otras dos manchas; la de ma yor intensidad corría ligeramente por delante de los este-- res y la segunda avanzaba casi con el frente. Por supuesto-

no aparecían cuando la solución depositada de la mezcla de esteres no había sido sometida a la acción del Na o Na/K.

Partiendo de los datos bibliográficos existentes, y admitiendo la posibilidad de existencia de un derivado, - sódico o sódico-potásico, intermedio en el medio de reacción se consideró como posible la formación de los siguientes -- productos: aciloinas, dicetonas, aldehidos y dimetilaceta-- les, correspondientes a los esteres de partida. Por ello se obtuvieron estos productos, como ya se ha indicado en el co rrespondiente apartado, y se utilizaron como patrones compa rativos en la investigación de las manchas antes aludidas. Realmente, en la práctica, sólo se han utilizado los deriva dos correspondientes al miristato de metilo (C_{14}), ya que - en las condiciones en que hemos empleado la capa fina no se observaban diferencias apreciables con los derivados relati vos al homólogo superior, palmitato de metilo (C_{16}).

Al desarrollar conjuntamente las muestras patro-- nes con las de reacción, se puso de manifiesto lo siguiente: a) la mancha de dicetona (dimiristilo) avanza lo mismo que una de las desconocidas en la mezcla de reacción, que es la que corre inmediatamente por encima de los esteres; b) en - la mezcla de reacción no aparecen manchas en la zona de aci loinas y dimetil-acetales; c) la presencia de aldehidos no podía ser detectada por este procedimiento, ya que de exis tir aquéllos, sería en una pequeña cantidad respecto a los esteres, quedando su mancha solapada con la de éstos por te

ner, los dos, Rf muy semejantes.

En la fig. 24 se muestra una fotografía de uno de los cromatoplatos desarrollados, en donde las manchas 5-12 corresponden a muestras de la cinética 30^a tomadas a tiempos crecientes, y donde puede observarse cómo se acentúa la mancha en la zona de dicetonas a medida que el tiempo de reacción va siendo mayor. En el cromatoplateo a que nos estamos refiriendo se depositó como patrón de miristaldehído, - el producto bruto de descomposición (llevada a cabo con ácido ClH diluido), de su combinación bisulfítica. Se observa que en realidad éste es una mezcla en donde además de miristaldehído (que corre a la altura de los esteres), existe un producto en bastante proporción que avanza con el frente, y otros dos, uno en la zona de dicetonas, y otro que avanza muy poco y debe ser ac. mirístico producido por oxidación del aldehído. En la fig. 25 se incluye un cromatoplateo en el que se han desarrollado paralelamente aldehído purificado y el producto bruto de descomposición de su combinación bisulfítica, además de: miristato de metilo, dimiristilo, y el dimetil-acetal correspondiente al miristaldehído (también purificado). Este último no figuraba en el anterior cromatoplateo y puede verse que su Rf es similar al de la aciloina. Puede observarse, asimismo, que el miristaldehído bruto presenta en realidad dos manchas que corren en la zona de dicetonas.

Por cromatografía de gases se confirmaron los an-

Placa: Gel de sílice
200 μ ; 20x20 cm

Eluyente: Benceno

Tiempo: 30 min

Recorrido: 12,5 cm

Revelador: Rodamina 6-G

Muestras: (de derecha a izquierda)
1. Esteres
2. Miristaldehido
bruto
3. Miristoina
4. Dimiristilo
5-12. Muestras de la
mezcla de reacción
a diferentes tiempos
(capa xilénica)

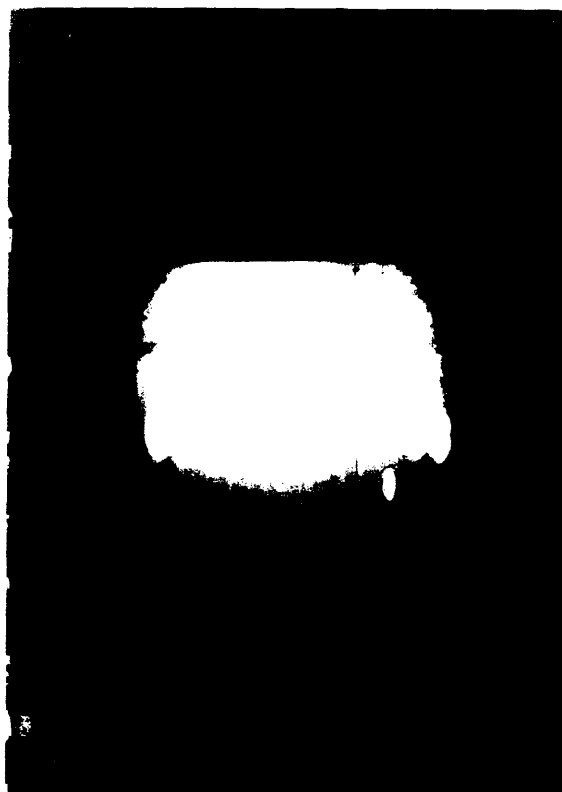


Fig. 24

teriores resultados. Como se ha descrito en el apartado correspondiente, se estudiaron las condiciones operatorias y tipos de columnas más apropiadas para el análisis de todos los productos reseñados. Así quedó comprobada, en la mezcla de reacción, la existencia de dicetonas. Como siguiendo esta técnica era posible la separación de los homólogos, pudo observarse la aparición de dimiristilo, dipalmitilo y un pico intermedio que se consideró deberían corresponder a la dicetona mixta miristil-palmitilo, (el dilaurilo se añadía a la mezcla como patrón) (fig. 10). Además se confirmó la no existencia de los dimetil-acetales (fig. 26 y 27); y en cuanto a los aldehidos, cuya presencia como ya se indicó no pudo excluirse por cromatografía en capa fina, sólo pudieron detectarse trazas de los mismos (fig. 26 y 27) (la relación de áreas del miristaldehido a la suma de las de miristato de metilo y secbutilo es del orden de 0,002). Los análisis se llevaron a cabo inyectando directamente en el cromatógrafo de gases la solución xilénica procedente de la mezcla de reacción, una vez "matada" y en las condiciones operatorias y columna apropiadas. Por cromatografía de gases, sin embargo, era difícil comprobar con seguridad la no existencia de aciloina, ya que la columna de Versamid que es la que separa, aún con poca resolución, la aciloina de la dicetona, pierde eficacia rápidamente al someterla a la temperatura necesaria para que puedan ser eluidos estos compuestos, lo cual hace muy difícil conseguir reproducir el -

Placa: Gel de sílice
250 μ ; 5x20 cm

Eluyente: Benceno

Tiempo: 30 min

Recorrido: 13 cm

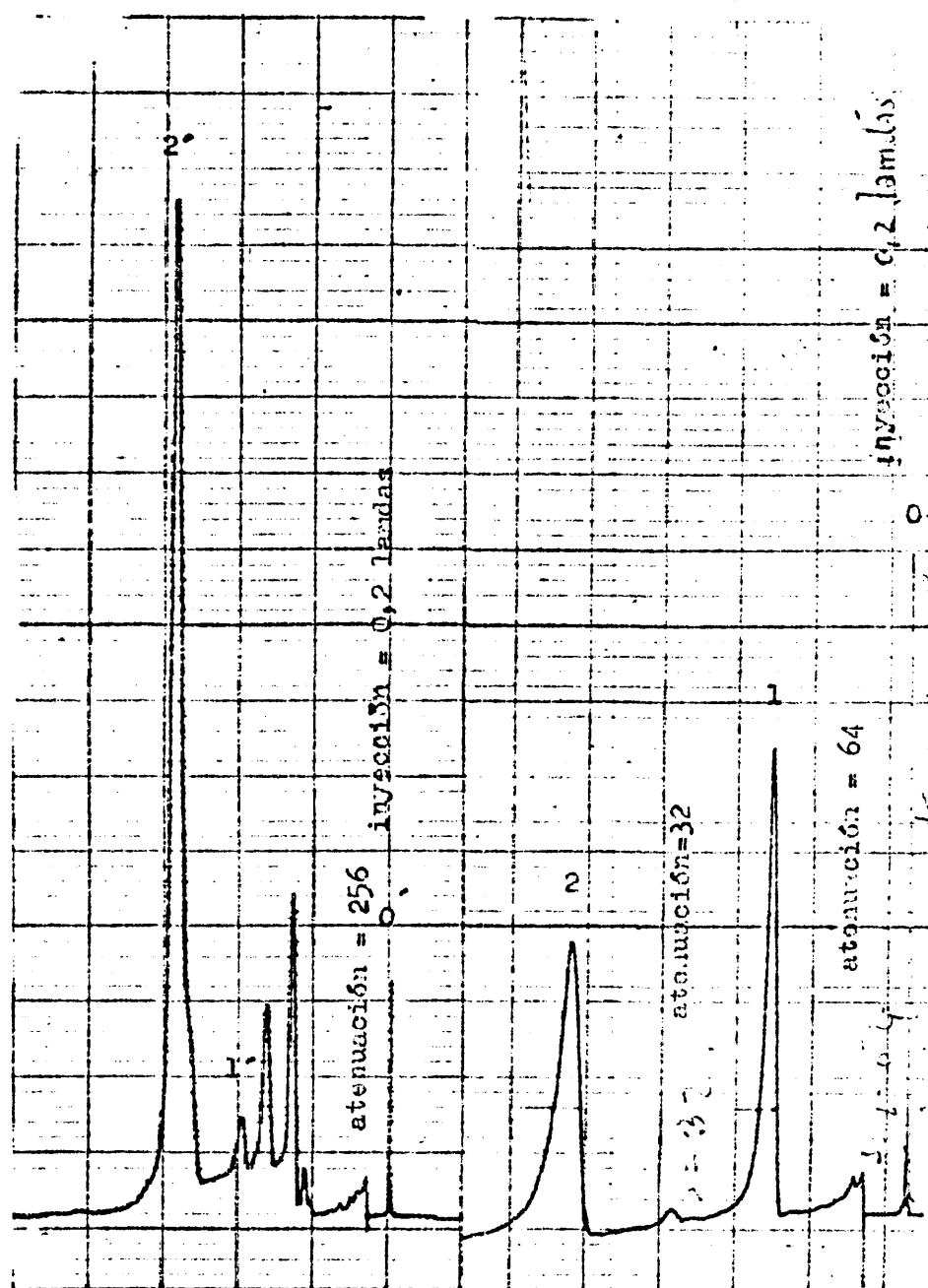
Revelador: Rodamina 6-G

Muestras: (de derecha a
izquierda)

- 1: Mirist. Me.
- 2: Dimetilacetal
- 3: Miristaldehido
- 4: Miristaldehido
bruto
- 5: Dimiristilo



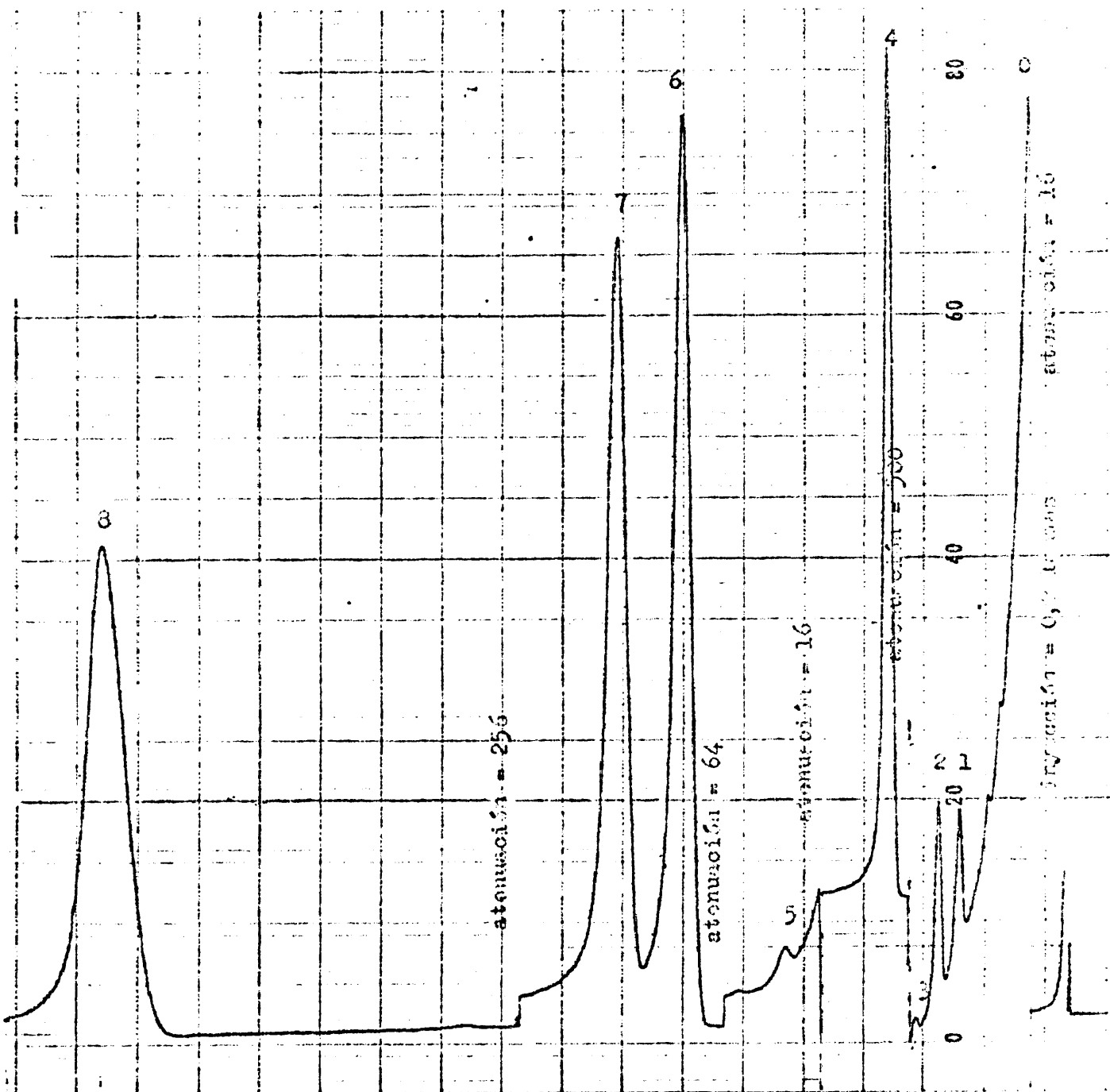
Fig. 25



Análisis de aldehidos y dimetil-acetales.— Mod. F-7. Detector FID. Col. inix. 2m de long., 2,32 mm diam. int., Versamid 900 sobre Chromosorb W al 5 %. Gas portador: nitrógeno, 60 ml/min. Velocidad de papel: 600 mm/hr. T° col.=175°C., T° iny.=320° C.

Con inyecciones sucesivas de: una gota de miristaldehido, 1, y palmitaldehido, 2; y dimetil-acetal de miristaldehido, 2'. Al inyectar este último aparecen trazas del aldehido correspondiente, 1'.

Fig. 26



Investigación de aldehidos y dimetil-acetales .- Mezcla de reacción a t = 1

Mod. F-7. Detector FID. Col. inox. 2 m de long., 2,32 mm diam. int.,
 Versamid 900 sobre Cromosorb W al 5 %. Gas portador: nitrógeno, 60 ml/min.
 Velocidad de papel: 600 mm/hr. Tª col.=175°C. Tª iny.=320°C.

0-inyección; 1 miristaldehido; 3-dimetil-acetal; 4-miristato de metilo;
 5-palmitaldehido; 6-miristato de sec-butilo; 7-palmitato de metilo;
 8-palmitato de sec-butilo.(sólo aparecen ligeras trazas de 1,3 y 5).
 2-pico sin identificar (ligeras trazas)

Fig. 27

estado de una columna.

Se investigó, también por cromatografía de gases, la posible existencia, en la mezcla de reacción, de los alcoholes grasos correspondientes a los esteres de partida -- (alcoholes mirístico y palmítico). No se detectó su presencia en las condiciones en que se realizaron los cromatogramas, lo que quiere decir que, en todo caso, su relación respecto a los esteres no sería mayor del 0,1%.

La mancha que avanza con el frente fué extraída de su zona en varios cromatoplatos y, una vez reunidos los extractos etéreos, fué sometida al análisis por cromatografía de gases. Se inyectó en todas las condiciones y columnas ensayadas para todos los productos que han sido considerados hasta ahora, sin que se acusase aparición de pico alguno. También se investigó la posible existencia de hidrocarburos saturados, que en capa fina correrían con el frente, utilizando como patrones de referencia hidrocarburos puros (C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} y C_{16}), no detectándose su presencia. Estos hechos parecen indicar que debe tratarse de algún producto de condensación de elevado peso molecular (procedente de la reacción de tres o más moléculas de ester).

Anteriormente, al describir la forma en que se operaba para hacer la determinación de la conversión, por cromatografía gaseosa, en el estudio cinético, se indicó -- que al efectuar el "matado" de muestra, se formaba un pre-

cipitado de aspecto jabonoso, que aún estando en muy pequeña cantidad, obligaba a una centrifugación para poder hacer una inyección de la capa xilénica más "limpia". Se pensó -- que este producto debería estar constituido por las sales -- sódicas o sódico-potásicas de las pequeñas cantidades de -- ácido, presente en los esteres de partida, lo que estaba de acuerdo con el hecho de que cuando en algún ensayo aislado -- se "mató" la mezcla de reacción con ClH diluido, en lugar -- de con solución tampón, agitando fuertemente a continuación desaparecía el indicado residuo jabonoso.

Al emplear el Na como catalizador y realizar el -- estudio cinético con el mismo, se observó que a medida que el tiempo de reacción aumentaba, crecía también la cantidad de dicho producto. Con objeto de confirmar su naturaleza se aisló a partir de diversas muestras "matadas", lavándolo -- cuidadosamente con xileno, y separando éste por centrifugación seguida de decantación; el lavado se repitió hasta que el xileno procedente del mismo no acusaba esteres en disolución (G.L.C.). Una vez separado el producto jabonoso de esta manera, se trató con ác. ClH diluido, y se extrajo con -- éter, eliminando éste a continuación hasta peso constante . Se aislaron así 10,5 mg de residuo jabonoso. A este residuo se agregaron 9,4 mg de ácido mirístico (en solución xilénica), la mezcla se trató con metanol y ácido sulfúrico, y se analizó a continuación por cromatografía de gases. La relación obtenida para los pesos del total de esteres presentes

(Mirist. Me y Palmit. Me), y el peso de estearato de metilo añadido, fué de 0,82, lo que teniendo en cuenta los 9,4 mg de ác. esteárico agregados, supone que al menos un 75 % del producto analizado corresponde a ácido.

Balance de productos por cromatografía preparativa en capa fina

Con objeto de determinar la cantidad de ester que desaparece como tal en el curso de la transesterificación , por reacción con el Na metal, y asimismo establecer las proporciones en que se forman los diferentes productos señalados en el anterior apartado, se llevó a cabo un balance entre los mismos, mediante cromatografía preparativa en capa fina.

Para ello se realizó una experiencia en las condiciones normalmente empleadas en las cinéticas, pero utilizando miristato de metilo como único ester reaccionante. Como no interesaba seguir el proceso de transesterificación , y sí sólo determinar los productos secundarios formados, el utilizar sólo un ester presentaba la ventaja de simplificar los problemas analíticos. De todas formas, como se ha indicado, se efectuó el proceso como si de una cinética se tratase, empleando concentraciones análogas de reactivos, - siendo la del miristato de metilo en la mezcla de reacción- igual a la total de esteres en las experiencias cinéticas.

La adición de reactivos se llevó a cabo pesando - los volúmenes añadidos, lo mismo que la toma de muestras, - con objeto de hacer más exactas las determinaciones cuanti-

tativas en la mezcla de reacción, la cual se preparó a partir de:

$$\begin{cases} 1,064 \text{ g dispersión Na (0,629 milimol Na/g dispersión)} \\ 2,699 \text{ g sol. Mirist.Me./xileno (1,011 milimol/g sol.)} \end{cases}$$

$$\underline{3,763 \text{ g totales de mezcla}}$$

con lo que resultaron unas proporciones para la misma:

Proporciones de la mezcla:

$$\begin{aligned} C_{\text{M.Me.}} &= 0,720 \text{ milimol/g (0,62 mol/l)} \\ C_{\text{Na}} &= 0,175 \text{ milimol/g (0,22 mol/l)} \\ \frac{C_{\text{Na}}}{C_{\text{M.Me.}}} &= 0,24 \end{aligned}$$

La experiencia se llevó a cabo a temperatura = 30°C. y a t = 6 h se tomó 1 cc de muestra y se "mató", en el aparato de medida de desprendimiento de H_2 de 4,8 cc de capacidad de bureta, con 1 cc de ClH 0,5 N. Resultó un $V'_0 = 0,17 \text{ cc}$, lo cual supondría un 87% de Na consumido, teniendo en cuenta que el volumen teórico que (según nuestras curvas de calibrado) correspondería a la cantidad de muestra tomada sería $V_0 = 1,34 \text{ cc}$. A continuación se añadieron 0,5 cc de una solución patrón de Est.Me./xileno (0,1682 g Est.Me./g sol.) a la solución de matado resultante. Los volúmenes tomados correspondieron a un peso de muestra de:

$$\begin{cases} 0,8259 \text{ g de mezcla} \\ 0,4360 \text{ g de sol. Est.Me./xileno} \end{cases}$$

en la que teóricamente existirían:

$$\begin{cases} 145 \text{ mg de Mirist. Me.} \\ 73 \text{ mg de Est. Me.} \end{cases}$$

$$\underline{218 \text{ mg totales de materia orgánica}}$$

La muestra, así tratada, se extrajo repetidas veces con éter, y se eliminó éste a continuación hasta peso constante. Se obtuvieron así 221 mg de producto sólido, lo cual supone 3 mg en exceso sobre el valor de 218 mg calculado, de los cuales 210 mg fueron depositados sobre dos placas preparativas.

Se detectaron cuatro zonas principales que una vez extraídas fueron pesadas cuantitativamente, resultando:

1º) en la base	7 mg
2º) zona de esteres	190 mg
3º) zona de dicetonas	7 mg
4º) en el frente	5 mg
Total recuperado	<u>209 mg</u>

La cantidad de Mirist. Me. presente en la zona correspondiente a los esteres vendrá dada por la diferencia entre la total existente en dicha zona y la correspondiente al Est. Me para los 209 mg recuperados, que será de 70 mg. Es decir:

$$\text{Mirist. Me. presente} = (190 \text{ mg} - 70 \text{ mg}) = 120 \text{ mg}$$

Teniendo en cuenta que la cantidad de Mirist. Me. teórica para los 209 mg citados sería de 140 mg, resultará:

$$\text{Mirist. Me. consumido} = (140 \text{ mg} - 120 \text{ mg}) = 20 \text{ mg}$$

lo que equivaldría a un 15 % del presente al iniciarse la reacción.

La suma, (19 mg), de los pesos correspondientes a las zonas 1^a), 3^a), y 4^a), que sería la de los productos -- formados en el transcurso de la transesterificación, representa un 13,5 % del inicial de miristato de metilo, lo cual está bastante de acuerdo con el valor de un 15% de Mirist . Me, calculado para el consumido en la reacción siguiendo el citado procedimiento. Conviene aclarar que en estos cálou-- los no se ha tenido en cuenta la cantidad de MeOH formado -- ya que éste habría quedado disuelto en la fase acuosa (solu-- ción tampón), pero que de acuerdo con las determinaciones -- de metanol hechas en algunas de las cinéticas anteriores, -- supondría aproximadamente un 8 %, en moles, del miristato -- de metilo presente inicialmente. (Considerando que al 4 % -- calculado correspondería para aquellas experiencias una can-- tidad de sec-butanol del mismo orden). La cantidad de MeOH a considerar de acuerdo con esto sería del orden de 1,8 mg, con lo que el balance de productos se podría considerar co-- mo satisfactorio. En algunos casos, en cromatoplatos de -- muestras procedentes de ensayos anteriores, parecía detec-- tarse la presencia de una ligera mancha en la zona inmedia-- tamente superior a la de dicetonas, pero un análisis por -- G.L.C. de la misma no pareció detectar la presencia de pro-- ducto alguno, al menos en cantidades comparables a las exis-- tentes de dicetonas.

La adición de estearato de metilo a la muestra, -- una vez "matada", permitió también determinar por otro cami

no independiente del anterior, la cantidad de miristato de metilo presente.

Por análisis del miristato de metilo frente al es tearato de metilo por cromatografía de gases, se determinó la relación de pesos entre ambos esteres, que resultó ser : $\text{Mirist. Me/Est. Me} = 1,61$. Referido a 70 mg que es la cantidad de estearato de metilo que va incluido en la zona de es teres de los cromatoplatos, se obtiene un valor de 115 mg - de miristato de metilo, frente a su valor de 120 mg deducido por extracción y pesada, según antes se ha indicado, y - que supondría en este caso que un 18% del miristato de metilo inicialmente presente, desaparece como tal en el trans-- curso de la transesterificación.

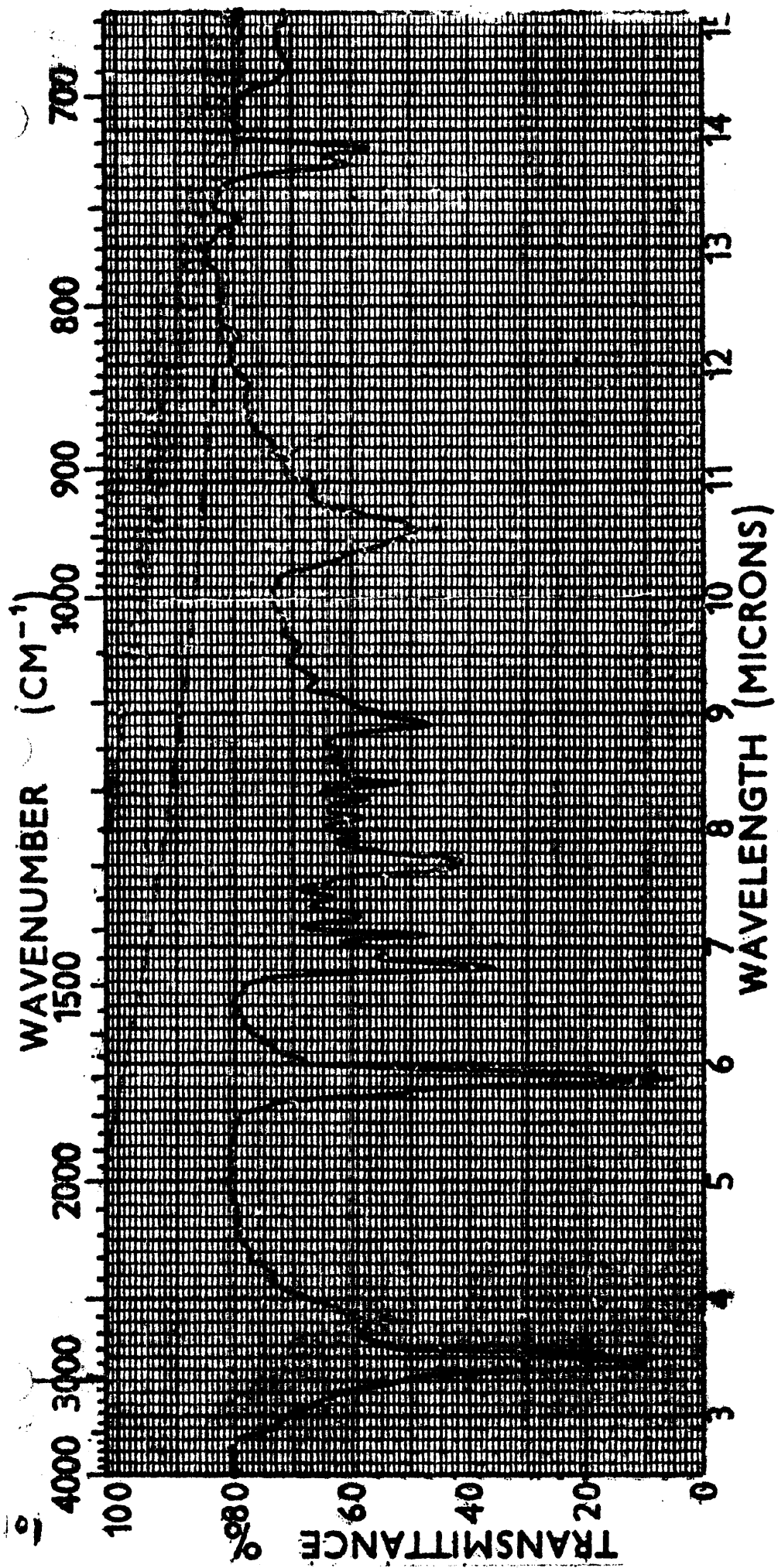
Por último, se llevó a cabo la caracterización de las cuatro zonas cromatográficas por G.L.C., confirmándose los resultados obtenidos con anterioridad para otras expe-- riencias, y se realizaron espectros infrarrojos de las mismas a continuación.

Así la zona 1ª), que permanecía en la base, se ca racterizó como ácido al identificar el extracto correspon-- diente, una vez metilado, como Mirist. Me., lo que se com-- probó a su vez por cromatografía en capa fina y está de - - acuerdo con la naturaleza del I.R. obtenido para dicha zona (fig 28).

La zona 2ª), como zona de esteres.

La zona 3^a), como dicetona, confirmado por cromatografía en capa fina y de acuerdo con el I.R. obtenido para ella (fig 29).

De la zona 4^a, la que corre con el frente, se ha realizado el espectro I.R. correspondiente, (fig. 30), en el cual puede observarse una banda de carbonilo desdoblada como dato más significativo.



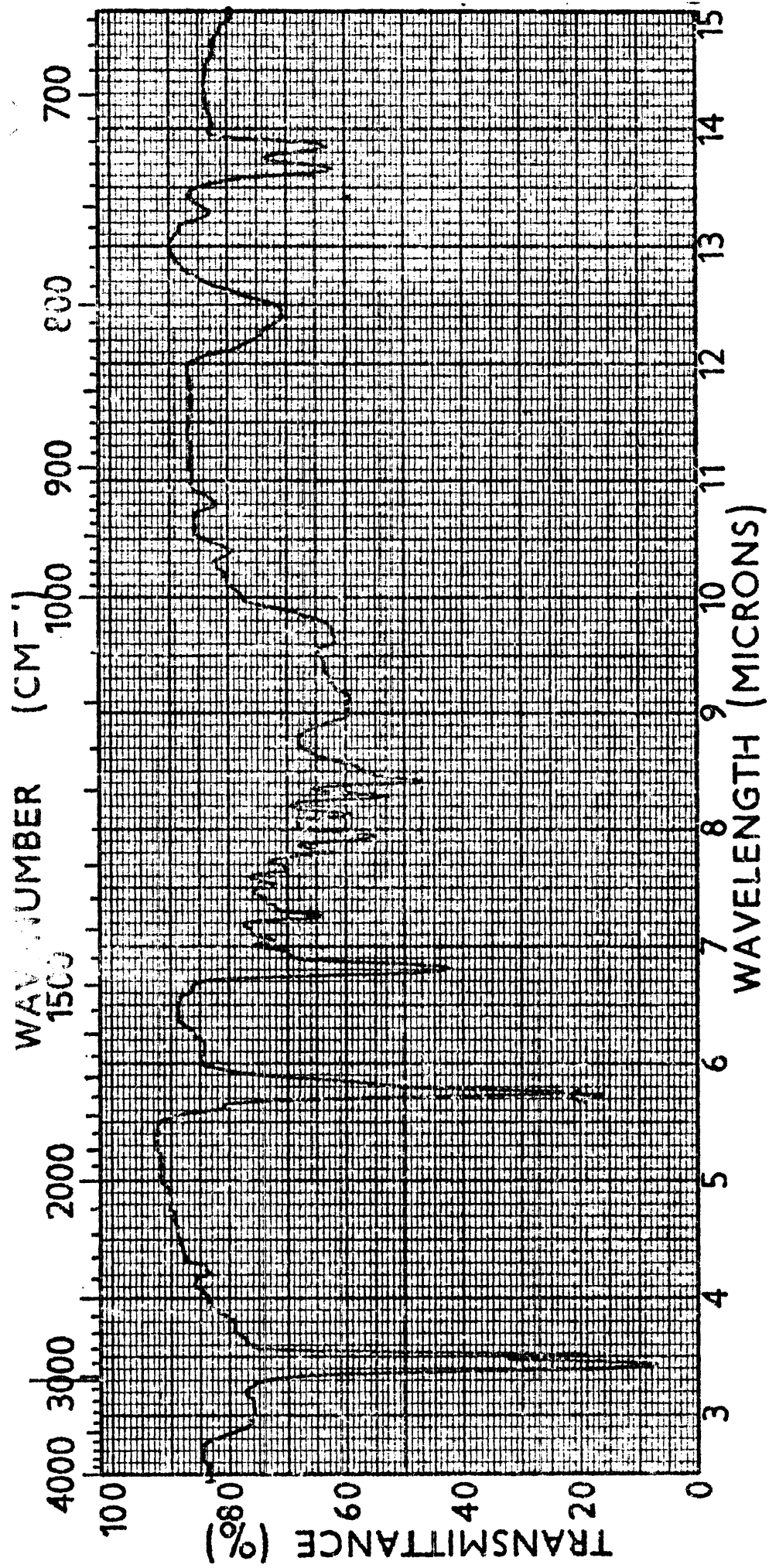
Muestra: extracto caps. fina; sem. la: base

entre cristales

bandas a 2650-cm⁻¹ (de OH de grupo -COOH) y a 1720 cm⁻¹ (de carbonilo)

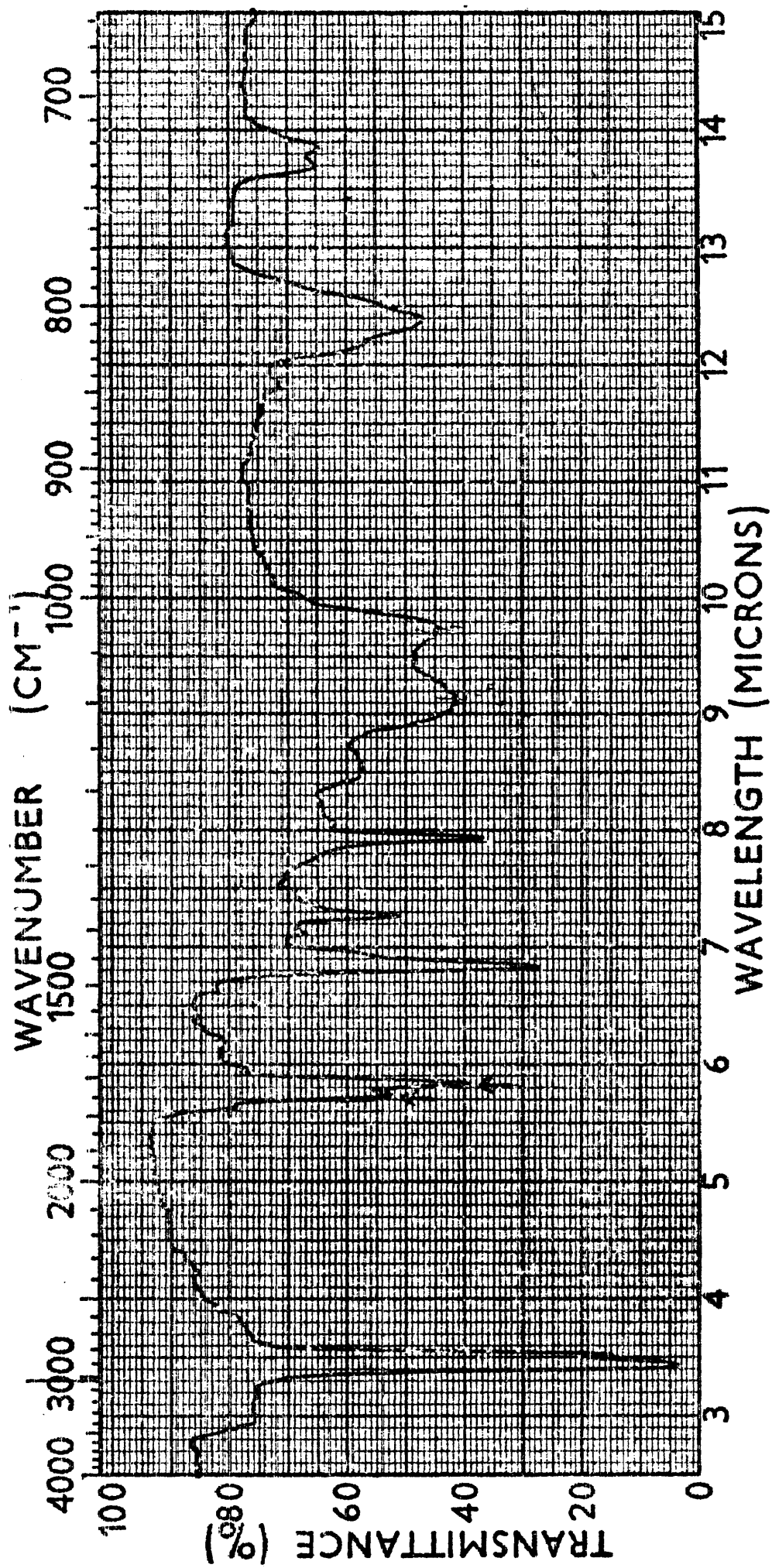
Infracoord.-Pentiacetina

fig. 28



Muestra: extracto capa fina; zona 3a; acetona
entre cristales
banda a 1720 cm^{-1} (de carbonilo)
Infracord-PerkinElmer

fig. 29



Muestra: extracto capa fina; zona 4a: frente

entre oristales

banda de carbenilo desdoblada; 1690 y 1720

Infracerd-Perkin&elmer

fig. 30

DISCUSION DE RESULTADOS

Análisis crítico de los resultados cinéticos.

Ya se indicó en la Introducción, al tratar del -- plan de trabajo proyectado, que uno de los objetivos perseguidos en el mismo era el de llegar a establecer la ecuación cinética que rige la dinámica del proceso de transesterificación entre monoésteres grasos, catalizado por metales alcalinos, en particular Na o aleación Na/K. Esta ecuación -- podría servir, o no, para establecer un esquema mecanístico de la reacción, pero en cualquier caso de su conocimiento -- podrían deducirse enseñanzas de gran valor para el estudio -- cinético de la transesterificación de grasas, del cual la -- presente investigación constituye el primer paso.

Era de preveer, y la experiencia así lo ha confirmado, que la ecuación cinética buscada sería compleja, pues el proceso en si se presentaba como tal. La razón de tal -- complejidad podía predecirse aún de los pocos conocimientos previos que de la reacción se tenían, pero coincidentes todos en admitir como un paso previo, la reacción del metal -- con el ester para dar un producto que actuase realmente como catalizador. Esto introducía ya, a priori, una complicación ya que la concentración real de catalizador sería una

función del tiempo, que en todo caso llegaría a igualar el valor de la concentración inicial de metal puesto en juego (o un múltiplo o submúltiplo, dependiendo de la estequiometría de la reacción de formación del agente catalítico intermedio). Pero, como una dificultad más a añadir, y de orden más grave, existía el hecho de que la previa reacción del metal con el ester era de carácter heterogéneo, líquido-líquido (para emulsiones de aleación Na/K) o sólido-líquido (para dispersiones de Na), siendo estas reacciones entre dos fases, como es bien conocido, más difíciles de controlar que las que tienen lugar en un sistema homogéneo.

Por estas razones, antes de comenzar el estudio con la aleación Na/K, se hizo el intento de establecer un medio homogéneo, con objeto de llegar a disponer de unos datos previos sobre el curso de la reacción, si bien empleándose para ello otros catalizadores.

Los resultados fueron negativos, como se indicó en la parte experimental, y sobre los mismos cabe aclarar que podían solubilizarse fácilmente los alcóxidos alcalinos en los disolventes ensayados, mediante adición a estos de alcoholes, pero en este caso el proceso de transesterificación que tenía lugar podía realizarse en competencia, o en su totalidad, a través de un proceso de alcoholisis, y ello se apartaba totalmente del objetivo que nos habíamos propuesto.

Después de estas pruebas, se decidió comenzar el estudio cinético utilizando la misma aleación Na/K (50% en peso) empleada en los procesos de transesterificación de -- grasas que estaban en estudio en el Centro donde realizamos parte de nuestro trabajo. Esta aleación es líquida a temperatura ambiente y permite un manejo cómodo, dentro de su conocida peligrosidad. En la parte experimental se ha dado un muestrario de experiencias cinéticas realizadas con emulsiones de Na/K en xileno. Realmente, se hicieron con anterioridad bastantes más, pero fueron desconsideradas en su día -- por existir siempre algún factor que razonablemente podía explicar lo que era común denominador en todas ellas: su -- falta de reproducibilidad. Las presentadas corresponden a -- condiciones experimentales de trabajo en las que, aparentemente, se controlan todos aquellos factores que deberían -- condicionar el curso cinético del proceso. Como puede observarse, es evidente que existe, también en las mismas, una -- acusada irreproducibilidad. Respecto a los factores a que -- hemos aludido, conviene destacar entre ellos los siguientes: cantidad total de Na/K añadida a la mezcla de reacción, contenido en metal de la misma, destrucción durante el proceso por agentes exteriores (humedad, oxígeno) y conservación de las emulsiones. Cualquiera de estos factores podía tener -- una influencia sobre la velocidad de reacción y su control -- debería estar asegurado.

Respecto al primero, la fuente de error, si lo --

hay, debía provenir no tanto de la medida del volumen tomado de emulsión, como de que ésta no fuese homogénea, en cuyo caso para volúmenes iguales se extraerían cantidades distintas de aleación. Tanto las emulsiones de Na/K en xileno, como las dispersiones de Na, decantan rápidamente, siendo necesario agitarlas antes de proceder a extraer una muestra y esto podría conducir a variaciones de concentración en la emulsión. Sin embargo, se comprobó por valoración de la alcalinidad total, como ya se ha indicado, que éste no era el caso, o al menos, que el error cometido no debería sobrepasar el 3%, empleando las mismas pipetas que se utilizaban posteriormente para añadir la emulsión a la mezcla de reacción. Por tanto, el valor dado en todas las tablas para la concentración inicial de metal en la mezcla de reacción debe ser considerado dentro de este orden de precisión.

Naturalmente que esta medida por si sola no es totalmente concluyente, ya que si una parte del Na/K estuviese en forma oxidada o en forma de hidróxido, la alcalimetría no lo acusaría. Por esta razón, las emulsiones (y posteriormente, las dispersiones de Na) fueron valoradas por desprendimiento de H_2 . Mediante esta técnica hemos podido comprobar que las suspensiones conservaban, dentro de tiempos razonablemente largos, su contenido en metal activo. Ya se ha explicado en el apartado correspondiente, que no se han hecho medidas absolutas, y por tanto que no puede asegurarse que el contenido en metal fuese del 100%, pero en - -

cualquier caso este contenido sería siempre el mismo. Conviene insistir en que este contenido es el factor que debe influenciar la velocidad del proceso, pues el producto intermedio catalítico se debe formar por reacción del metal con el ester y no por reacción de sus derivados oxidados. De todas formas, el que se obtuviesen siempre suspensiones con iguales contenidos en metal activo, hace pensar que durante las preparaciones éste no se alteraba, y debería ser del 100% o muy próximo a él. La aleación Na/K de partida no tenía escorias, y por lo que respecta a la dispersión de Na/parafina, se eliminaban siempre las capas superficiales. No obstante, por estas medidas de desprendimiento de H_2 , no puede asegurarse que el estado superficial de las partículas líquidas de Na/K en la emulsión (o las sólidas de Na), no estuviese alterado, ya que una oxidación de las mismas, produciría una variación en el H_2 desprendido, imposible de poner de manifiesto con el método utilizado por nosotros. Y, evidentemente, esta capa de óxido podría afectar la cinética del proceso heterogéneo de reacción del metal con el ester, y consiguientemente la cinética de transesterificación.

Otro punto que ha sido comprobado, y que es de suma importancia, es la no destrucción del metal durante el proceso por ataque de agentes exteriores, como son el vapor de agua o el oxígeno (naturalmente, de todo el material utilizado en cada experiencia se eliminaba escrupulosamente la humedad y se conservaba en desecador hasta el comienzo de la

misma). Desde el comienzo del estudio cinético, se consideró imprescindible el mantener una atmósfera inerte sobre el medio de reacción, empleando para ello el nitrógeno de mayor grado de pureza que hay en el comercio y cuyas especificaciones, teniendo en cuenta las cantidades de Na/K puestas en juego en nuestras experiencias, no debería alterar prácticamente el contenido en metal activo. Sin embargo buscando una causa de la falta de reproducibilidad ya puesta de manifiesto desde las primeras experiencias, se descubrió que cuando se hacía pasar tal nitrógeno simplemente a través de una emulsión de Na/K, en las condiciones normales de operación, los valores del H_2 desprendido por unidad de volumen de emulsión, decrecían con el tiempo hasta llegar a anularse. Ello nos obligó a montar el tren de purificación ya descrito anteriormente, con el cual, las emulsiones se mantenían inalteradas durante periodos de tiempo de, por lo menos, 24 horas. Como las experiencias cinéticas han durado siempre de 7 a 8 horas, parece quedar claro que el metal y, presumiblemente el derivado catalítico formado, si desaparecen en el curso de la reacción, no es debido a la acción del oxígeno ni del vapor de agua.

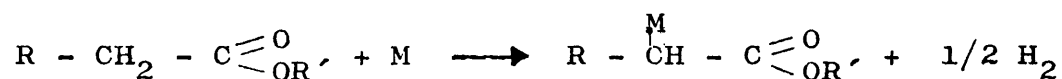
Finalmente, queda por discutir el último punto referente a la conservación de las suspensiones. Dos aspectos del mismo ya han sido glosados: contenido en metal activo y ataque superficial. Queda sin embargo, otra posible alteración que debe también afectar al proceso de formación de ca-

talizador. Se trata de la distribución del tamaño de las partículas que forman las suspensiones, de lo cual depende la superficie desarrollada por el metal. Esta superficie total, y su evolución con el tiempo, ha de ser uno de los factores controlantes de la velocidad de formación del derivado metálico, y como consecuencia, de la velocidad de transesterificación. Su distribución de tamaño podría ser alterada por un fenómeno de coalescencia, a lo largo del tiempo, para una determinada suspensión, o bien no ser reproducible para suspensiones distintas. Nosotros hemos seguido esta posible variación por inspección microscópica de las partículas, considerando que de haber una alteración en tal sentido deberíamos encontrar variaciones en el diametro medio de las mismas, -- comparándolo con dicho valor referido a suspensiones recién preparadas. Todas las curvas obtenidas han sido sensiblemente superponibles con la que se ha mostrado en la parte experimental, y de ahí que se haya admitido que las suspensiones se conservaban también por lo que respecta a su distribución. Pero es evidente que por el método seguido, podrían no haberse detectado cambios que, sin embargo, afectasen sensiblemente a la superficie desarrollada por el metal suspendido. Este último extremo, junto a la posible alteración en el estado de dicha superficie, son a nuestro juicio posibles causas incontraladas que explicaría la irreproducibilidad de resultados que ésta siendo discutida, aparte de las que no haya--mos sido capaces de llegar a establecer.

La forma de las curvas cinéticas obtenidas (ver - fig. 14, 15, 16 y 17), es desde luego la esperada, presen-- tando todas un corto periodo de inducción, en el que la ve-- locidad de transesterificación crece lentamente, correspon-- diendo a la formación del catalizador real, y eliminando -- cualquier duda sobre la posibilidad de un proceso de catáli-- sis heterogénea sobre la superficie del metal. Las series - presentadas corresponden a concentraciones decrecientes en Na/K, y además del hecho, ya suficientemente comentado, de la irreproducibilidad, es muy significativo el que concier-- ne a la "paralización" de la reacción, después de una prime-- ra parte en la que el proceso transcurría a velocidad nor-- mal. La reacción deja de progresar al cabo de un cierto - - tiempo; cuando la concentración de catalizador es mayor, la conversión es total y la velocidad muy elevada. El que la - reacción deje de progresar sugiere, dando por confirmado -- que no hay destrucción del catalizador provocada por agen-- tes externos, la idea de que este último desaparece, o se - inactiva, por una reacción secundaria en el medio de reac-- ción.

En la parte experimental, como final de los ensa-- yos realizados con Na/K, se incluyen tres experiencias que, aún cuando nos referiremos a ellas al tratar el problema me-- canístico, es conveniente resaltar aquí su significado, - - pues en principio se proyectaron con un criterio cinético. Había sido señalado por algunos autores²⁰⁾ que, al menos en

el caso de la catálisis por alcóxidos alcalinos, el posible compuesto intermedio resultaría a través de un ataque del -- anión alcóxido por el hidrógeno en del ester. De ocurrir lo mismo en el caso de los metales esta reacción daría lugar al consiguiente desprendimiento de H_2 :



Esto estaba de acuerdo con unos ensayos previos -- realizados por nosotros en los que se observaba como al ir -- "matando" la mezcla de reacción a tiempos crecientes de la -- misma, la cantidad de H_2 desprendida iba disminuyendo, lo -- cual implicaba una desaparición del Na/K o Na como metal (es -- tas experiencias se repitieron posteriormente trabajando con Na y se comentarán más adelante). Por ello, se trató de con -- firmar este hecho haciendo reaccionar el ester con la alea -- ción Na/K en condiciones tales que pudiérase medirse el H_2 des -- prendido, siguiéndolo en función del tiempo, lo que daría -- una idea de la velocidad de formación del compuesto interme -- dio. El resultado, como ya se indicó, fué negativo, en el -- sentido de que la reacción metal+ester no se produce con des -- prendimiento de H_2 .

La segunda experiencia tenía como fin el confirmar que, para concentraciones similares, la actividad del Na/k -- era muy superior a la del metóxido correspondiente. Aunque -- este hecho ya era conocido, en algunos trabajos referentes a

grasas se había apuntado la posibilidad de que el papel del metal fuese simplemente el de reaccionar con los grupos OH que siempre existen en las grasas naturales (procedentes de los mono- y di-glicéridos), siendo el anión así formado el responsable de la catálisis, por un mecanismo análogo al -- que se seguiría con un alcóxido.

En el caso de los monoesteres puros que hemos utilizado, no había posibilidad de existencia de grupos oxhi--drilos libres, pero cuando se hicieron las experiencias que estamos comentando, ya sospechábamos que en el medio de -- reacción se podían formar alcóxidos (metóxido y sec-butóxi--do sódico-potásicos), a través de otros procesos secunda--rios. Por ello, se hizo una reacción en la que, utilizando una dispersión de metóxido sódico-potásico, preparada tam--bién "in situ", y en similar proporción que las de Na/K en forma de aleación, se comprobó que no daba lugar a transes--terificación.

La tercera experiencia tuvo por objeto poner de -- relieve la diferencia, desde el punto de vista cinético, -- que existe entre un proceso de transesterificación y uno de alcoholisis. Cuando uno de los esteres se sustituía por al--cohol, y se utilizaba como catalizador metóxido sódico-potá--sico, también en proporciones similares a las que se esta--ban utilizando (en estas condiciones el sistema se hacía ho--mogéneo), podía observarse: (tabla XVI, fig. 18): a) la -- reacción no presenta periodo de inducción, siendo la curva-

representativa de un proceso de catálisis homogénea; b) la -
reacción es rápida, comparable a las de transesterificación-
con Na/K; c) el equilibrio está desplazado hacia la forma- -
ción de uno de los esteres (o dicho en forma equivalente, ha
cia el desplazamiento del sec-butanol por el metanol).

Resultados obtenidos con dispersiones de Na.

A la vista de los resultados conseguidos con las emulsiones de Na/K, se decidió intentar experiencias análogas, pero con empleo de dispersión de Na. Ensayos previos - habían hecho concebir la esperanza de que con estas dispersiones se obtendrían resultados de un mayor grado de reproducibilidad. El sodio presentaba en principio la ventaja de que sus dispersiones, más fáciles de preparar, eran de una manipulación mucho menos peligrosa que las anteriores, ya - que se disponía de una dispersión en parafina, como punto - de partida para la preparación de todas ellas. Sin embargo, presentaba la gran desventaja de que por ser de actividad - mucho menor que la aleación Na/K, obligaba a trabajar a mayores concentraciones. En tanto que con las primeras se podía trabajar con relaciones del 3-4 % (en moles), con las - segundas, para conseguir conversiones totales en un periodo de 7 a 8 horas, debíamos emplear relaciones del orden del - 20 %. Esto se traducía en que si todo el Na presente reaccionaba con los esteres mol a mol, éstos experimentarían en sus concentraciones reducciones del mismo orden, 20 %, lo - que tendería a disminuir la velocidad del proceso, disminución difícil de cuantizar en el tratamiento cinético de los resultados que se obtuvieran, No obstante, como ya se ha in

dicado, se comenzó a trabajar con estas dispersiones, y los resultados obtenidos con las mismas han sido detallados en las tablas XVII, XVIII, XIX, XX y XXI (fig. 19, 20, 21 y 22) Considerándolos en su conjunto puede observarse que existe una aceptable reproducibilidad cuando se trabaja con una misma dispersión de Na en una serie de experiencias. Así, las cinéticas nº 12 y 13 (a 30°C.) coinciden sensiblemente, lo mismo que las nº 14 y 15 (a 40°C.), todas ellas realizadas con la misma dispersión. En cambio difieren de las nº 16 y 17 (a 30°C.) y de las nº 18 y 19 (a 40°C.), que a su vez coinciden entre si, pero que fueron realizadas con una dispersión preparada en distinta época que la anterior. La serie de cinéticas nº 20, 21, 22 y 23, se llevaron a cabo con una misma dispersión y tenían por objeto el ver la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Cada una de estas curvas cinéticas (fig. 20), está obtenida a su vez de tres experiencias idénticas consecutivas, promediando las conversiones a tiempos de reacción iguales, una vez comprobado que las tres curvas representativas eran sensiblemente superponibles. (En la tabla XIX sólo se han dado los valores promedios).

Aunque las concentraciones iniciales de Na puestas en juego no son exactamente las mismas que en las anteriores experiencias (0,115 mol/l en lugar de 0,105 mol/l), una comparación entre las curvas correspondientes a iguales temperaturas (30°C. y 40°C.), pone de nuevo de manifiesto la irre--

producibilidad que aparece al cambiar de dispersión. Que la anterior diferencia en concentraciones no es un obstáculo - para poder hacer esta comparación, se desprende de los resultados de las cinéticas nº 28 y 29, tabla XXI, realizadas consecutivamente y con la misma dispersión, pero variando la concentración de Na en un 20%, y cuyas curvas representativas son prácticamente iguales.

Los esteres utilizados presentaban acidez orgánica residual (muy difícil de eliminar), variable de unos ensayos a otros por ser fácilmente hidrolizables, por lo que normalmente se purificaban antes de dar comienzo a una serie de experiencias. Se pensó en la posibilidad de que esta acidez residual, si bien hacía desaparecer sólo una fracción pequeña (del orden del 1%) del Na presente, podría afectar el estado superficial del mismo por formación de jabones -- que quedasen adsorbidos sobre dicha superficie, lo que podría influenciar la velocidad del proceso de formación del presunto compuesto catalítico. Si esta influencia era muy grande, existía la posibilidad de que pequeñas fluctuaciones en la acidez residual de los esteres, provocase grandes efectos sobre la velocidad de reacción. Por ello se realizaron unas experiencias (mostradas en la tabla XX, fig 21) variando la acidez del medio (lo que se conseguía añadiendo distintas cantidades de una solución de ácido mirístico en xileno). Los resultados obtenidos no muestran que esta acidez tenga gran efecto sobre la velocidad del proceso y de -

ellos puede concluirse que, aunque en menor grado que en el caso de la aleación de Na/K, subsisten factores no controlados que son causa de irreproducibilidad.

Aparentemente esta irreproducibilidad está ligada a la utilización de distintas dispersiones de Na, entendiendo por tales aquéllas que han sido preparadas en diferentes épocas. Toda la discusión que se hizo al tratar del estudio realizado con Na/K es válida aquí, y de acuerdo con la misma habría que deducir que las probables causas hipotéticas de irreproducibilidad pueden encontrarse bien en el diferente grado de disgregación de la suspensión (no detectada por inspección microscópica), bien en su diferente grado de ataque químico (posiblemente oxidación) de la superficie metálica. No obstante, si se tiene en cuenta que en este caso - todas las diferentes dispersiones se obtenían por dilución de una única dispersión matriz (Na en parafina), las anteriores hipótesis no son fáciles de admitir. Por ello, las mismas, se mantienen con muchas reservas y quizás la verdadera causa no haya sido puesta de manifiesto. Parece menos aventurado el admitir que, cualquiera que sea la explicación, la falta de reproducibilidad proviene de la reacción heterogénea entre el metal y el ester, paso previo al de transesterificación. En este sentido es conveniente añadir aquí, que un factor a ser tenido en cuenta en el futuro debía ser la velocidad de agitación de la mezcla reaccionante, ya que ello podría ser factor cinético controlante de este

último proceso. Como ya se describió en la Parte Experimental, después de sucesivas etapas, llegamos a poner a punto un sistema en el que la agitación de la mezcla de reacción se ha hecho con ayuda de un magneto-agitador. Para el volumen de mezcla puesto en juego en los diferentes ensayos, es te medio de agitación parecía muy eficaz. Además, en las ex periencias anteriores que condujeron al diseño definitivo - del sistema y reactor descrito, se ensayó un agitador mecánico que permitía variar el grado de agitación por varia- - ción del número de revoluciones del motor a él unido, pero las pruebas efectuadas no indicaron que esto afectase a la velocidad de reacción de una forma notable (es decir, segua apareciendo la misma dispersión en los resultados). Como es ta forma de agitación complicaba el diseño, se substituyó -- por la agitación magnética, que a "la vista" parecía más -- eficaz. No obstante este punto no debe ser desconsiderado - de una forma absoluta, en el futuro.

Como disponíamos de relaciones concentración-tiem po de numerosos puntos, y considerando que, por lo menos -- dentro de una misma serie el factor desconocido no controla do que afectaría cinéticamente al proceso, permanecería - - constante a lo largo del mismo, hemos intentado plantear al gunos esquemas reaccionales simples, y ver si los resulta-- dos obtenidos podrían ajustarse a los mismos.

La hipótesis de partida ha sido la de que, al me-- nos durante una parte del proceso de transesterificación, -

operase en fase homogénea un producto que tuviése el verdadero papel de catalizador, y que durante ese mismo periodo de tiempo la concentración de tal producto permaneciése estacionaria.

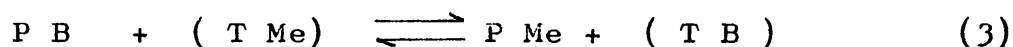
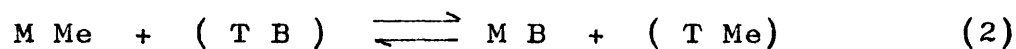
Con la anterior hipótesis se pueden ensayar algunos esquemas reaccionales como los que a continuación se desarrollan: (para simplificar la notación, denominamos a los esteres miristato de metilo, palmitato de sec-butilo, miristato de sec-butilo y palmitato de metilo, con los símbolos -MMe, PB, MB, y PMe respectivamente).

Como primer esquema reaccional puede proponerse el siguiente:

La reacción global



puede descomponerse en los dos procesos elementales:



Por (T B) y (T Me) simbolizamos los complejos formados por la reacción del Na con los esteres o por reacciones consecutivas, de los cuales (T B) corresponde a aquél que lleva incorporado el resto sec-butoxi y (T Me) al que lleva el resto metoxi.

La hipótesis de partida presupone que los complejos (T B) y (T Me), y que sus concentraciones, iguales, per

menecen estacionarias. Como no es concebible en un medio -- apolar como el utilizado en nuestras experiencias la exis-- tencia de formas iónicas libres, como serían los aniones -- sec-butoxi y metoxi, hemos utilizado la letra T queriendo -- indicar con ello que los complejos (T B) y (T Me) son -- realmente los transportadores de tales aniones en el medio-- de reacción.

Designando a la concentración de miristato de me-- tilo en un instante determinado (igual en todo momento a la de palmitato de sec-butilo) C_1 , y a la de miristato de sec-butilo (igual a la de palmitato de metilo) C_2 , y siendo C_0 la concentración total de esteres, y X la conversión según-- fué definida con anterioridad:

$$X = \frac{C_2}{C_1 + C_2} \cdot 10^2$$

se tienen las siguientes relaciones:

$$2 C_1 + 2 C_2 = C_0$$

$$C_1 = \frac{C_0}{2} (1 - X \cdot 10^{-2})$$

$$C_2 = \frac{C_0}{2} X \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{d C_1}{d t} = - \frac{C_0}{2} \cdot 10^{-2} \frac{d X}{d t}$$

$$\frac{d C_2}{d t} = \frac{C_0}{2} \cdot 10^{-2} \frac{d X}{d t}$$

I

En el equilibrio, $t \rightarrow \infty$, $X \rightarrow 50$, y $C_1 = C_2 = \frac{C_0}{4}$

Puesto que, como ya se había anticipado y nuestros resultados han confirmado la constante de equilibrio del proceso total es la unidad (se cumple la ley del reparto al azar), las constantes cinéticas en ambos sentidos en los procesos elementales (2) y (3), serán iguales. Por tanto, podemos establecer como ecuación cinética, seguida por ej. en la formación de miristato de sec-butilo, la siguiente:

$$\frac{d C_2}{d t} = k. C_T (C_1 - C_2) \quad \text{II}$$

la cual, introducida la conversión X , se transforma en:

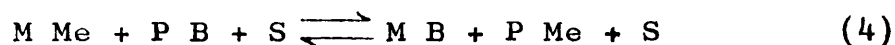
$$\frac{d X}{d t} = 10^2 k (1 - 2 X \cdot 10^{-2}) \quad \text{III}$$

y, en forma integrada,

$$\begin{aligned} - \log (1 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot X) &= \frac{2k \cdot C_T t}{2,303} \\ - \log (1 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot X) &= k_a t \end{aligned} \quad \text{IV}$$

en donde en la constante k_a quedan incluidos, además de la constante cinética, los términos numéricos y la concentración C_T , estacionaria y desconocida, del complejo catalítico.

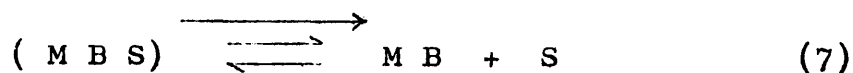
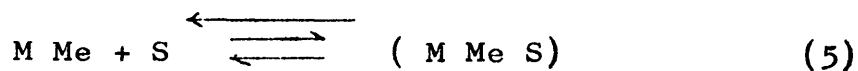
Otro esquema reaccional, también susceptible de fácil tratamiento matemático, se deriva de suponer que la transesterificación tiene lugar a través de una reacción entre los esteres, con intervención de un catalizador, también formado en el seno de la reacción y de concentración estacionaria, a través de un mecanismo termolecular. En este caso, como etapa determinante de la velocidad:



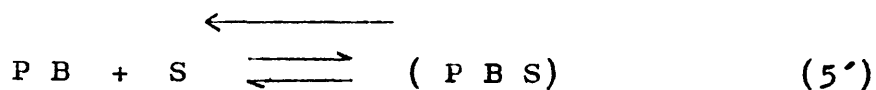
$$\frac{d C_2}{d t} = k C_S C_1 C_1 - k C_S C_2 C_2 = k C_S (C_1^2 - C_2^2)$$

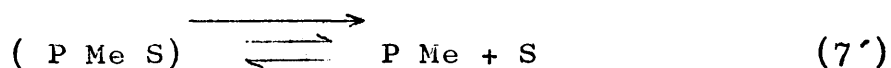
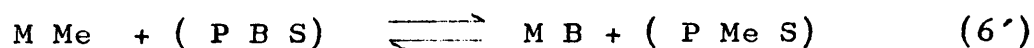
$$\frac{d C_3}{d t} = k' (C_1^2 - C_2^2) \quad VI$$

Una expresión similar a VI, se encuentra si el anterior esquema reaccional se descompone en etapas en las que las determinantes de la velocidad responden a una molecularidad de dos:



y de forma similar:





En este esquema, se considera también que los procesos (5), (7), (5') y (7') son muy rápidos, comparados con los (6) y (6') que se encuentran en equilibrio, y que las -- concentraciones de las formas intermediarias (M Me S), -- (M B S), (P B S), (P Me S), son muy pequeñas comparadas -- con S, e iguales dos a dos:

$$C_{(M Me S)} = C_{(P B S)} \quad y \quad C_{(M B S)} = C_{(P Me S)}.$$

Razonando con referencia a la formación de uno de los esteres, por ej., miristato de sec-butilo, M B, podemos considerar como expresión para su velocidad de formación total la siguiente:

$$\frac{d C_{MB}}{dt} = K. (C_{PB} \cdot C_{(M Me S)} - C_{P Me} \cdot C_{(M B S)} + C_{M Me} \cdot C_{(P B S)} - C_{MB} \cdot C_{(P Me S)}) \quad VII$$

Si se tiene en cuenta la existencia de los equilibrios antes aludidos, se tienen las siguientes relaciones:

$$C_{(M Me S)} = C_{(P B S)} = K. C_S \cdot C_{M Me} = K. C_S \cdot C_{PB}$$

VIII

$$C_{(M B S)} = C_{(P Me S)} = K. C_S \cdot C_{MB} = K. C_S \cdot C_{PB}$$

Introduciendo estas relaciones en VII, y volviendo a utilizar la notación anterior para las concentraciones de los esteres, queda finalmente:

$$\frac{d C_2}{dt} = 2 k K C_S (C_1^2 - C_2^2) = k'' (C_1^2 - C_2^2) \quad \text{IX}$$

expresión como puede verse análoga a la anteriormente deducida VI, para un proceso de molecularidad igual a tres.

En función de la conversión X; IX se transforma en:

$$\frac{d X}{dt} = 10^2 \cdot \frac{C_o}{2} \cdot K'' (1 - 2 X \cdot 10^{-2}) \quad \text{X}$$

expresión análoga a la deducida III para el primer esquema-reaccional propuesto, excepto en que en este último aparece el factor $\frac{C_o}{2}$.

Como forma integrada se tendría:

$$- \log (1 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot X) = \frac{C_o}{2 \cdot 2,303} \cdot k'' \cdot t = k_a'' \cdot t \quad \text{XI}$$

De todo este tratamiento puede concluirse que, en cualquiera de los esquemas de reacción propuestos, los resultados cinéticos deben conducir a relaciones lineales entre la función $\log (1 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot X)$ y el tiempo de reacción.

En la tabla XXIII (fig. 31) se dan los valores de

$-\log (1 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot X)$ para distintos tiempos de reacción, extraídos de los resultados cinéticos correspondientes a las cinéticas nº 20, 21, 22, y 23 (tabla XIX), hechas a varias temperaturas, así como sus cocientes $\frac{-\log (1 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot X)}{t}$, que deberían ser constantes de verificarse el proceso de acuerdo a los esquemas de reacción propuestos.

Se han desestimado los puntos cercanos al equilibrio, ya que entonces, por ser $1 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot X$, próximo a cero un error en su valor experimental, repercute extraordinariamente en su logaritmo.

Como puede deducirse observando la fig. 31, pasado un cierto tiempo de reacción, los valores de $-\log (1 - 2 \cdot 10^{-2} \cdot X)$ tienden a situarse en una línea recta, lo cual indica que alguno de los esquemas avanzados como hipótesis en nuestro anterior tratamiento, podría servir para explicar la marcha cinética de la reacción estudiada. El que al principio de la reacción, no se cumpla la relación anterior, era de esperar de acuerdo a nuestra hipótesis básica de partida: formación de un compuesto intermedio alcanzando una concentración estacionaria; lo que obliga a que deba transcurrir un cierto tiempo hasta que tal concentración haya sido alcanzada.

En las anteriores deducciones no se ha tenido en cuenta el decrecimiento que se produce en las concentraciones de los esteres como consecuencia de su reacción con Na.

Para un tratamiento riguroso ello sería necesario, pero requeriría datos para precisar la función decreciente $C_0=f(t)$ y de estos sólo disponemos de algunos y de carácter aproximado. De todas formas, como el razonamiento hecho sólo es - válido pasado el periodo de inducción, los decrecimientos - en C_0 deben entonces ser menores, del orden del 10 %, y - - ello justifica más nuestra aproximación.

TABLA XXIIICinética 20 (25° C.)

t(horas)	conversión (%) X	$-\text{Log}(1-2 \cdot 10^{-2} \cdot X)$	$\frac{-\log(1-2 \cdot 10^{-2} \cdot X)}{t}$
0,5	2,4	0,021	0,042
1	2,6	0,024	0,024
1,75	6,6	0,062	0,035
2,25	8,5	0,081	0,036
3,5	15,9	0,166	0,047
4	17,5	0,187	0,047
4,5	21,5	0,244	0,054
5	24,0	0,284	0,057
6	25,1	0,303	0,050
7	27,7	0,350	0,050
8	29,9	0,396	0,049
11	39,2	0,666	0,060
21	47,8	1,357	0,064

Cinética 21 (30° C.)

0,5	3,7	0,034	0,068
1	7,2	0,068	0,068
1,5	12,5	0,125	0,083
2	18,6	0,202	0,101
3	24,6	0,295	0,098
4	33,2	0,474	0,118
5	39,7	0,686	0,137
6	42,8	0,842	0,140
7	44,0	0,921	0,131
8	45,4	1,037	0,130
9	48,1	1,420	0,158

Cinética 22 (40° C.)

t(horas)	conversión (%) X	$-\log(1-2 \cdot 10^{-2} \cdot X)$	$\frac{-\log(1-2 \cdot 10^{-2} \cdot X)}{t}$
0,5	2,2	0,020	0,040
1	7,1	0,068	0,068
1,5	12,0	0,120	0,080
2	23,4	0,274	0,140
2,5	26,6	0,330	0,130
3	34,2	0,500	0,174
4	43,5	0,886	0,225
5	48,4	1,495	0,300
6	48,8	1,620	0,270

Cinética 23 (45° C.)

0,5	2,7	0,124	0,048
1	9,0	0,087	0,087
1,5	20,4	0,228	0,152
2	33,8	0,490	0,245
2,5	44,8	0,983	0,343
3	46,5	1,155	0,385
5	49,7	2,222	0,444

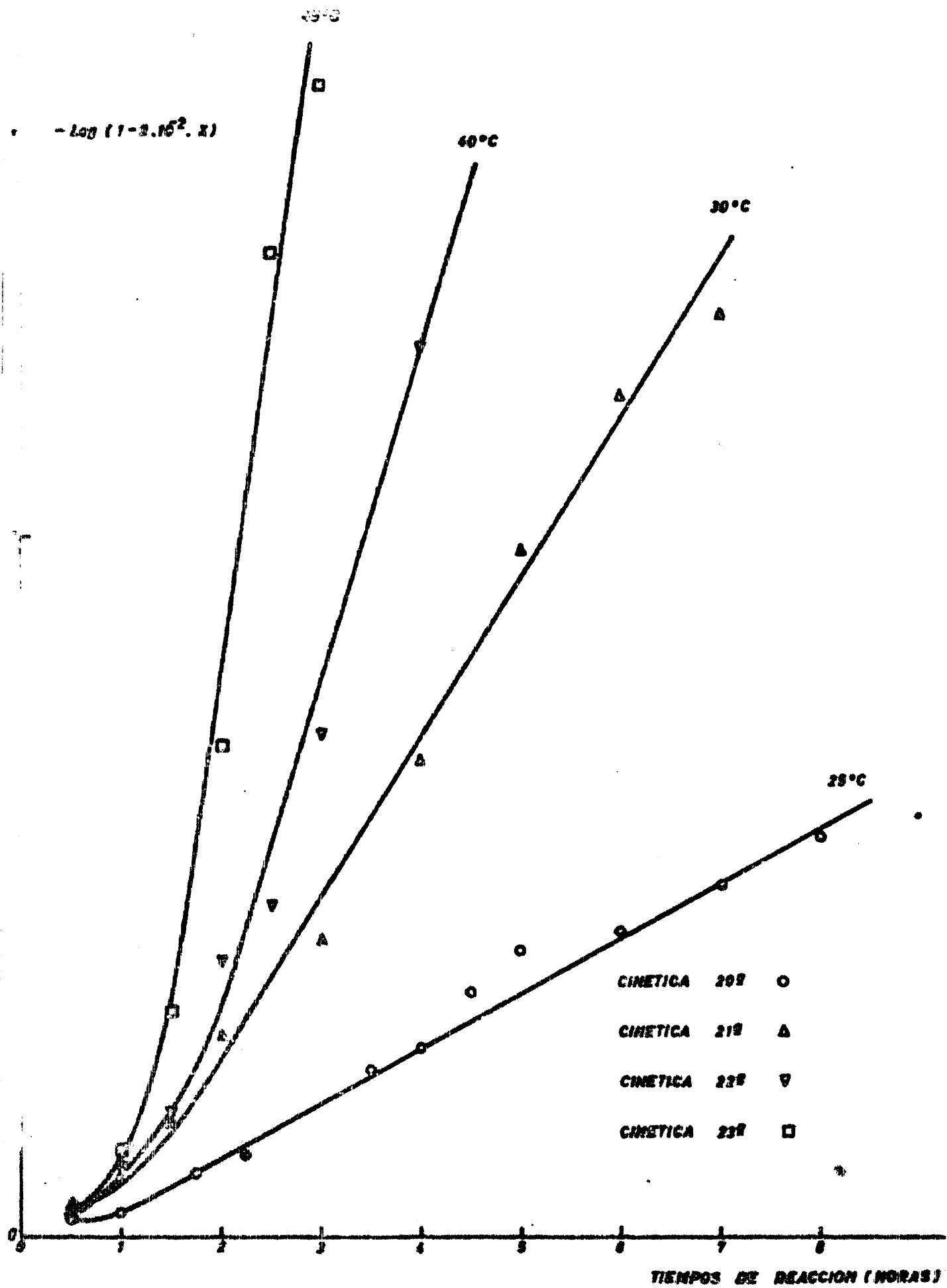


FIG. 31 (Tabla XIX)

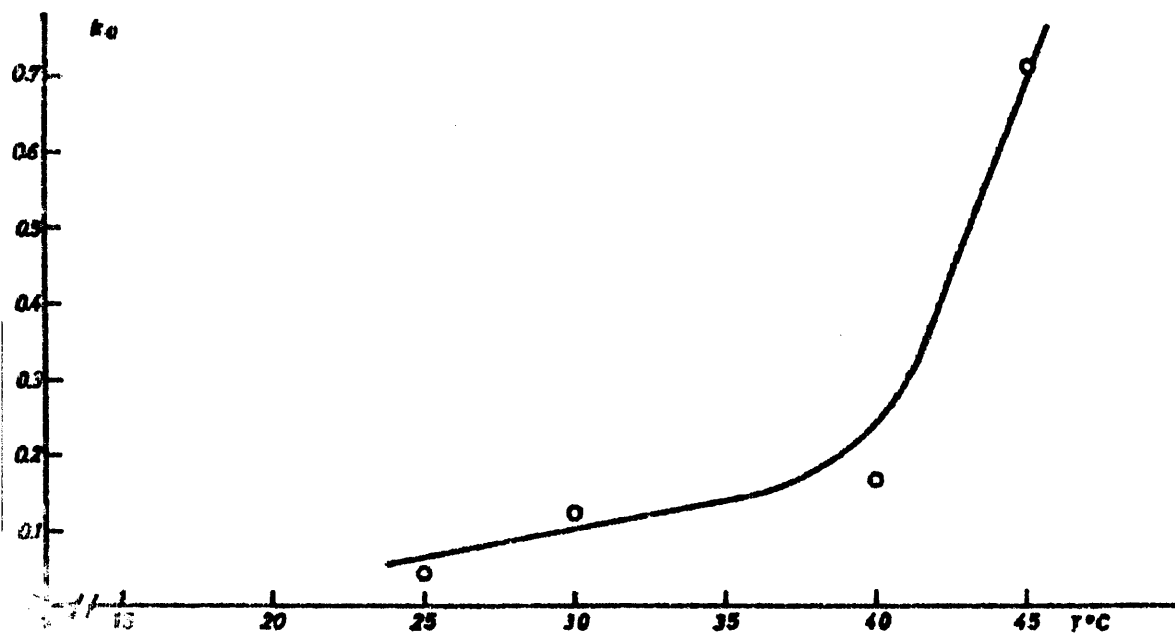


FIG. 32a

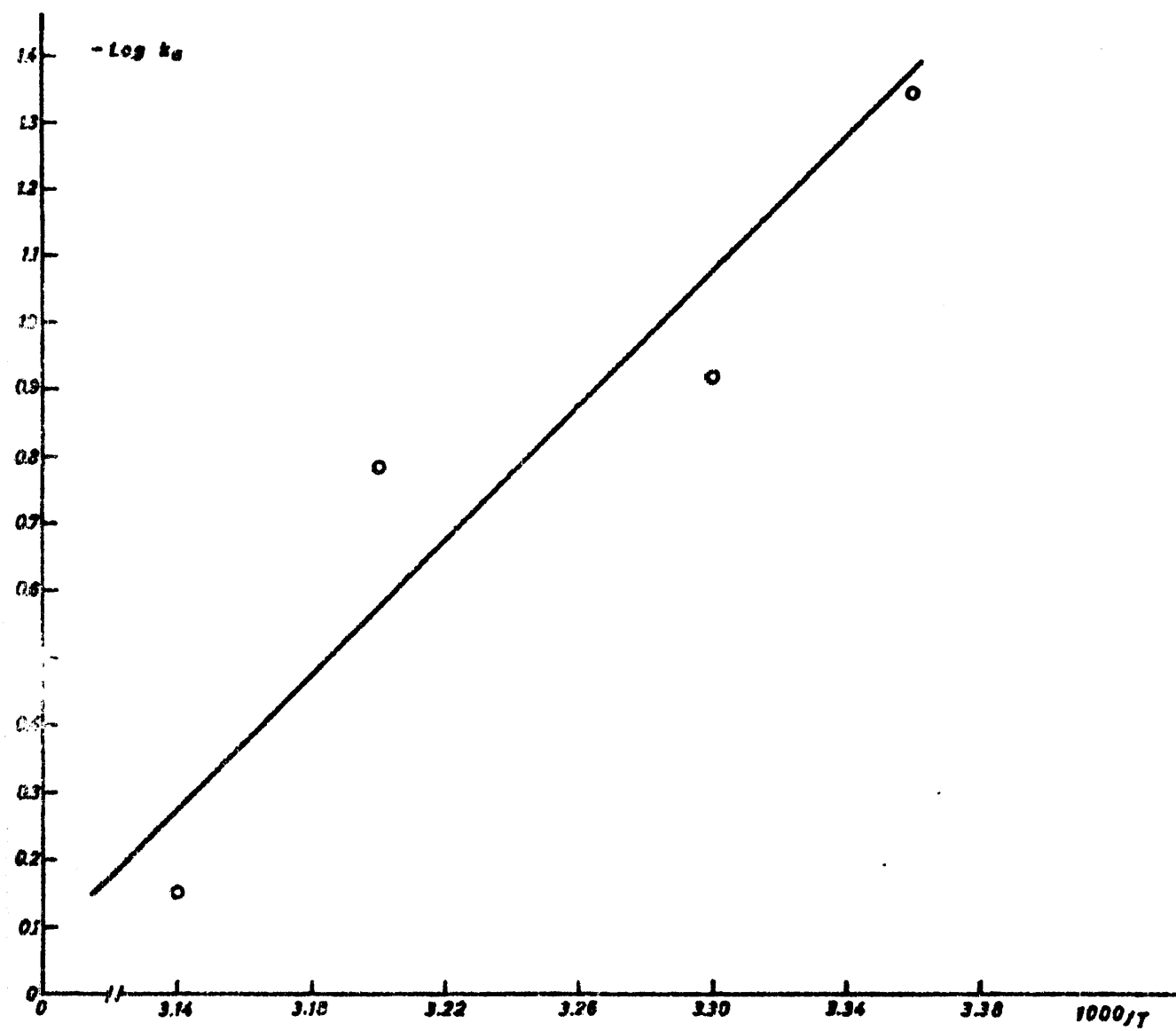


FIG. 32b

Aunque hemos utilizado para estos cálculos la serie de cinéticas de la tabla XIX, todas ellas realizadas con la misma dispersión, conviene aclarar, que, en realidad, dado el carácter de irreproducibilidad manifestado entre diversas series de cinéticas, ya ampliamente comentado, el valor de k_a que podría deducirse para cada una, tendría poco valor comparativo, ya que en él iría incluido un factor no controlado hasta ahora. Así por ejemplo, si para dos series cinéticas realizadas en las mismas condiciones, pero en las que el proceso previo de reacción, $N_a + \text{ester}$, difiriese en velocidad, y ello supusiese valores distintos para las concentraciones estacionarias de los compuestos intermedios catalíticos, el esquema reaccional seguiría siendo igual para las dos reacciones, pero los valores experimentales de k_a serían distintos. Por ello, no es extraño que cuando se intenta ver la variación de $\log k_a$ frente a $1/T$ (fig. 32b), no se cumpla la conocida relación lineal de Arrhenius (los valores de k_a que han servido para la construcción de esta curva se han obtenido promediando los valores de k_a correspondientes a los puntos que más se ajustan a una recta en la fig. 31). Aún cuando este carácter de irreproducibilidad desapareciese, como parece que ocurre cuando se emplea una misma dispersión, no es seguro que deba cumplirse la relación de Arrhenius, ya que la temperatura debe afectar también al primer proceso y por tanto influenciar el de transesterificación.

Finalmente, para concluir esta discusión de los re

sultados cinéticos, añadiremos que, como puede observarse - en la tabla XVIII, se dan los valores encontrados de metanol en el equilibrio. Estos valores se determinaron para -- comprobar que en el medio de reacción se liberaban metóxido y sec-butóxido sodicos, y hacer una estimación semi-cuantitativa de los mismos. El sec-butóxido no era posible determinarlo (realmente lo que se analiza es el alcohol libre), - por interferir el pico correspondiente con uno de los relativos al xileno. Por esta razón solamente se valoró el meta nol. Los valores obtenidos muestran una coincidencia superior a lo que cabía de esperar dadas las condiciones en que se realizaron los análisis, con utilización de acetona como patrón. Ya en las curvas de calibrado acetona-metanol (tabla IV), puede observarse que existe una fuerte dispersión entre los valores encontrados para los factores de corrección.

Conviene también dedicar unos comentarios a los - resultados de la tabla XXII. Con esta experiencia se trató de evaluar cuantitativamente la desaparición de Na como metal y la de los esteres, para tratar de relacionar la estequiometría del proceso previo de reacción. Los valores consignados hay que considerarlos con cautela ya que los errores en la medida, especialmente en lo que a Na se refiere - pueden ser elevados, en especial cuando la cantidad de metal que queda sin reaccionar es pequeña (los volúmenes de H_2 desprendidos son entonces muy pequeños y el error cometi

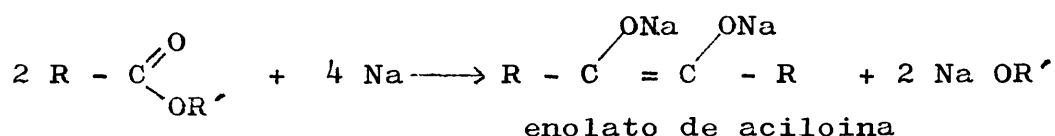
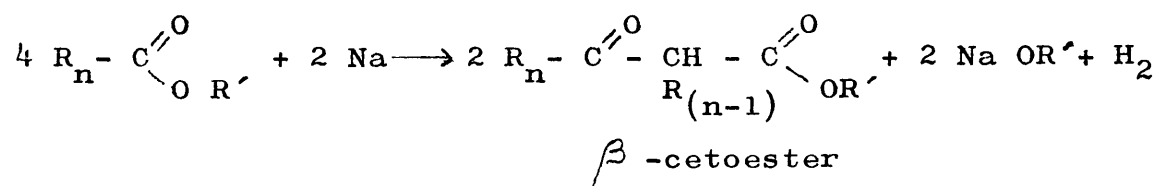
do se hace por consiguiente grande). También el error en la determinación de esteres es considerable al principio de la reacción, cuando la cantidad desaparecida de estos es pequeña respecto a la inicial. Sí, debe considerarse como significativo el hecho, de que la relación esteres consumidos/Na consumido, vaya creciendo hasta situarse aproximadamente en el valor unidad.

Otro de los objetivos de esta experiencia consistía en tratar de seguir la aparición de las dicetonas cuya presencia, ya por entonces, había sido puesta de manifiesto en el medio de reacción. Como en anteriores ensayos en los que estos productos habían sido detectados se había observado, contrariamente a lo que era de esperar, que las tres dicetonas posibles no se formaban de una manera paralela, siguiendo un proceso al azar, se trató de seguir en el tiempo la proporción relativa en la que se formaban. Este punto dado su interés será discutido más adelante.

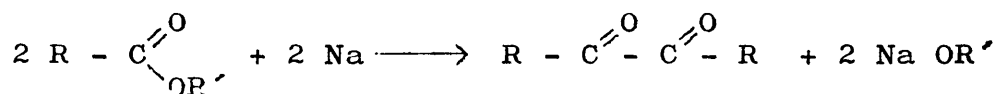
Análisis crítico de los resultados obtenidos en la identificación de productos secundarios.

En la Parte Experimental se han descrito los ensayos más representativos encaminados a identificar los posibles compuestos secundarios que podrían formarse en el curso de la reacción de transesterificación. Desde el primer momento quedó descartada la idea de que la transesterificación pudiera efectuarse a través de un mecanismo de catálisis heterogénea, ya que la existencia de un periodo de inducción y la posterior confirmación de la desaparición de metal, como tal, eran pruebas suficientemente concluyentes. Por ello se consideró de gran interés llegar a establecer la naturaleza de los productos formados como consecuencia de la reacción entre el metal y los esteres, ya que era razonable pensar que tales productos, o las formas intermedias que explicasen su formación, podrían servir también de base para explicar el mecanismo de la transesterificación.

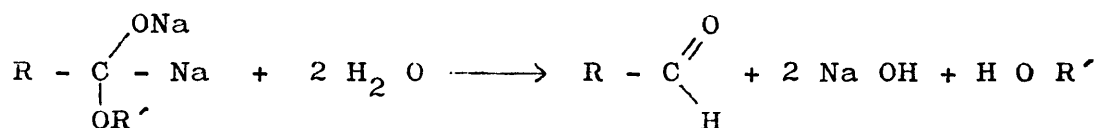
La reacción entre Na y un ester puede, en principio, dar lugar a dos tipos diferentes de productos de condensación: β -cetoesteres y aciloinas, dependiendo de que el Na reaccionase por el hidrógeno en α ³⁵⁾, o directamente por el grupo carbonilo ³⁶⁾



Ya se indicó con anterioridad que, en las condiciones experimentales utilizadas por nosotros, no se desprendía H_2 al hacer reaccionar los esteres con el Na, por lo que se consideró muy poco probable que se verificase la primera de las reacciones indicadas. En cuanto a la segunda teniendo en cuenta que en nuestras condiciones existe un gran exceso de ester respecto al Na, podía pensarse en la formación de dicetonas según:

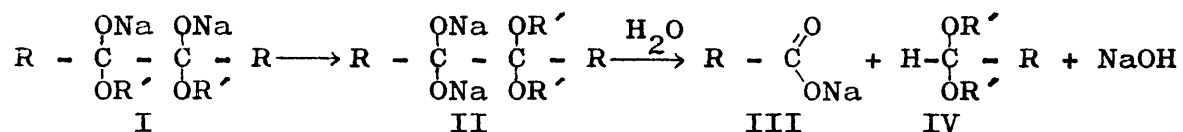


Tanto en la condensación aciloínica como en la que conduce a la formación de dicetonas, se postula la existencia de un derivado disodado del ester, como forma reactiva intermedia, y éste debería dar aldehído al "matar" la mezcla de reacción con agua (tampón), según la reacción:



Por ello se consideró también necesario investigar la existencia de aldehído en el medio de reacción, una vez realizado el "matado". Dado que este compuesto sólo se detectó en una proporción mucho menor de lo que era de esperar de -- acuerdo con el Na reaccionado, se investigaron también los dimetil-acetales, los alcoholes, y los hidrocarburos en el entorno C_{14} .

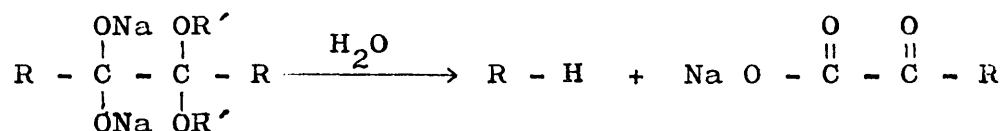
Influyó también en esta decisión un hecho, que ya ha sido mencionado y al que hasta ahora no hemos encontrado explicación; nos referimos al precipitado jabonoso que se forma durante la reacción y al aumento de su proporción a medida que transcurre la misma. En una atmósfera inerte, -- exenta de humedad, no se explica fácilmente la formación -- del jabón. Evidentemente, a partir de un ester es fácil pensar en una saponificación, pero en nuestras condiciones de trabajo ésto no podía verificarse. Pensamos entonces (ya habían sido detectadas las dicetonas), en la posibilidad de formación del jabón por una rotura de enlaces $-C-C-$ del derivado disodado previo a la dicetona, en el momento de -- "matado", de acuerdo con el siguiente esquema:



Como se ve, según este esquema, si la cantidad de compuesto II fuese aumentando durante la reacción, al ir "matando" su

cesivamente las muestras de la mezcla de reacción, irían -- apareciendo cantidades crecientes de ácido en forma de jabón, (el cual no tiene sentido, insistimos, que se produjese por un proceso de saponificación del ester durante el -- "matado" ya que, aparte de que esta operación se realizaba con una solución tampón, pH neutro, la cantidad de jabón no tendría por qué ir aumentando). El otro producto que aparece en este esquema, IV, es el acetal, que en los casos en que se empleaba miristato de metilo y palmitato de sec-butilo debería ser una mezcla de los dimetil- sec-butil-metil- y disec-butil- acetales correspondientes a palmit- y mirist-aldehído.

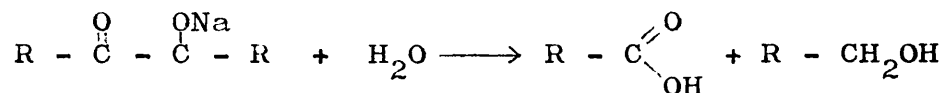
Otra posibilidad de explicar la formación de jabones existiría si II se escindiese de acuerdo con:



Esta posibilidad nos parecía menos verosímil, pero de todas formas se investigó la posible existencia del hidrocarburo- R H en la mezcla de reacción (C₁₃ y C₁₅ serían procedentes de miristato y palmitato respectivamente), y del α -ce-toácido en su extracto ácido, según ha sido descrito.

Los alcoholes grasos, mirístico y palmítico, fueron investigados también en la idea de encontrar una explicación a la formación de ácido durante la reacción. Una es-

cisión de la aciloina podría explicar satisfactoriamente su presencia (no habían sido detectadas aciloinas pero se pensó que quizá ello fuera debido precisamente a esta escisión):



Esta presencia de ácido (o de su sal sódica), inexplicable por nosotros, se patentiza aún más cuando se considera el balance efectuado de los productos formados. De los resultados obtenidos se desprende que, con bastante aproximación, la cantidad de ésteres transformados corresponde a la de sodio metal consumido, con una estequiometría mol a mol (este resultado está también de acuerdo con el que se desprende de la tabla XXII para los tiempos finales de reacción). Esta estequiometría corresponde a la de formación de dicetonas, pero éstas sólo significan aproximadamente un 36 % del total de ésteres reducidos; un 26 % de los mismos lo representa un producto desconocido por el que probablemente procede una condensación de orden superior a dos, bien de la dicetona, o bien del derivado sodado primitivo del éster. El resto, un 38 %, corresponde a ácido. La formación de una tan considerable cantidad de ácido es un punto totalmente oscuro para nosotros, y que habrá de ser, en el futuro, más profundamente investigado.

Como resumen de esta discusión dedicada a la identificación de los productos secundarios que aparecen en el-

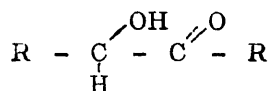
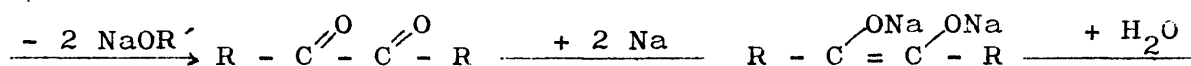
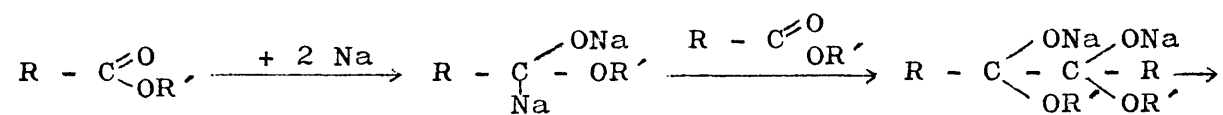
curso de la reacción de transesterificación, puede decirse que: ha sido comprobada la existencia de las dicetonas - - (C_{28} , C_{30} y C_{32}) correspondientes a los esteres de partida, así como la de alcoholes libres metanol y sec-butanol (el sec-butanol, no pudo en realidad, ser analizado como ya se indicó, por tener en G.L.C. un tiempo de retención análogo al de uno de los picos que aparece en el xileno, pero su existencia puede darse como cierta al haber comprobado la del metanol); asimismo ha sido comprobada la presencia de los ácidos correspondientes a los esteres, y se ha puesto de manifiesto la de un producto desconocido, que verosimilmente corresponde a un derivado de condensación o polimerización de orden superior a dos; finalmente puede añadirse que no se ha detectado la presencia, al menos en cantidades apreciables, de aldehidos, acetales ni la de alcoholes grasos correspondientes a los esteres de partida.

Mecanismos posibles de la transesterificación.

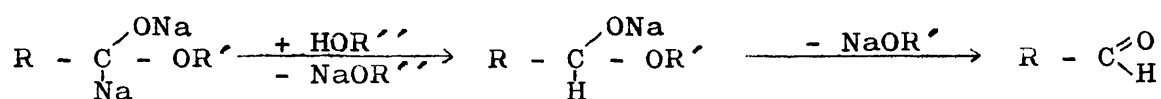
El análisis crítico que viene de realizarse ha -- puesto de manifiesto que existen bastantes puntos que necesitan ser aclarados, por lo que resulta prematuro llegar a establecer un mecanismo para la reacción de transesterificación. Sin embargo, conviene como síntesis final de nuestro trabajo avanzar, aún con el único valor de meras hipótesis, posibles mecanismos que estén de acuerdo con todos los hechos experimentales aportados en la presente investigación, y, de acuerdo también, con los datos bibliográficos existentes. Tal discusión puede constituir una guía para proyectar nuevas experiencias que profundicen en el conocimiento de este tipo de reacciones.

Puede comenzarse tal discusión poniendo de relieve un hecho que ya fué indicado en la Introducción al tratar de los antecedentes bibliográficos, y consistente en -- que sólo por un autor (al menos, en lo que nosotros conocemos), y sóloamente en forma de sugerencia, había sido relacionado el mecanismo de la transesterificación de grasas catalizada por metales con la reacción de formación de aciloinas. En el estado actual de nuestros conocimientos creemos -- que, efectivamente, tal reacción debe ser considerada como -- punto de partida para el establecimiento de tal mecanismo.

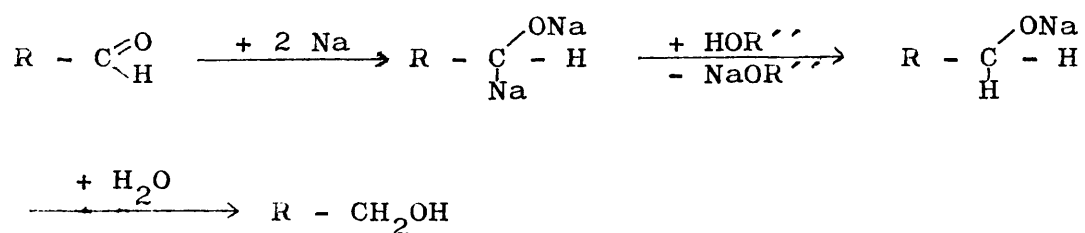
Hansley³⁷⁾, resumiendo todos los datos conocidos sobre la condensación aciloínica, propone un mecanismo constituido por las siguientes etapas:



según el cual, hay un primer proceso de reacción del sodio- (o metal alcalino) con el ester, para dar un derivado disodado, soluble, que a su vez reacciona con más ester para -- dar un alcoxi-derivado de la dicetona; por pérdida del alcóxido se produce esta última, que a su vez reacciona con más sodio para dar el enolato de la aciloina. Este mecanismo -- sirve también para explicar la reducción de los esteres a -- alcoholes (reacción de Bouveault y Blanc, descrita ya en -- 1903, y que todavía sigue utilizándose para la obtención de alcoholes grasos). Así, si en el medio de reacción se va -- añadiendo un portador de protones (alcohol), que sea capaz de reaccionar con el derivado disodado, sin hacerlo de una manera apreciable con el sodio metal, se produce la siguien secuencia de reacciones:



y el aldehído resultante reacciona inmediatamente con más sodio, con formación de otro derivado disodado que dará posteriormente el alcohol:



Este autor se basa principalmente, para proponer este mecanismo, en los trabajos de Kharasch y col.³⁸⁾, en donde se dan pruebas experimentales de la existencia, tanto del derivado disodado, como de un radical monosodado (que ya había sido postulado previamente como posible intermediario). En estos trabajos se emplea amoníaco líquido como agente solubilizante del sodio, por lo que suponer que en las condiciones normales de síntesis de aciloinas (disolventes apolares y relativamente elevadas temperaturas) se producen también estos derivados, es quizá un tanto aventurado.

El radical monosodado $R - \overset{\text{ONa}}{\underset{\cdot}{\text{C}}} - \text{OR}'$, como acaba de citarse, es otro de los intermediarios que han sido propuestos en la síntesis de aciloinas, y sirve para explicar la formación de las dicetonas que, de una manera general, se aceptan como los productos de los que aquellas se deri--

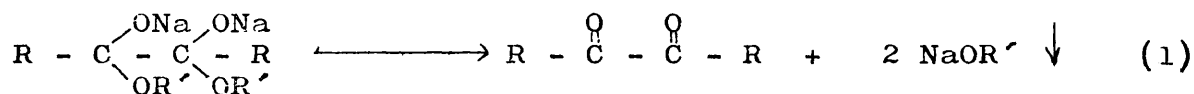
van. Radicales similares a estos, $\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix} > \dot{C} - ONa$, se forman a partir de cetonas, especialmente de las aromáticas, en su -- reacción con metales alcalinos, pero sin embargo no existen -- pruebas experimentales concluyentes de su formación a partir de esteres, salvo³⁹⁾ en casos muy especiales de esteres sin hidrógeno en α , y que estructuralmente permiten una estabilización resonante del electrón libre.

En todos los trabajos sobre síntesis de aciloinas -- también se coincide en que, como productos secundarios, aparecen unos compuestos no identificados, de peso molecular -- elevado, que se explican por condensaciones de las dicetonas o de las propias aciloinas, catalizadas por la presencia del alcóxido, formado también en el curso de la reacción.

Nuestros resultados pueden encajarse siguiendo esquemas parecidos a los anteriores. Del no desprendimiento de H_2 en la reacción (ester + metal) podemos inferir que ésta -- tiene lugar a través de la intervención del grupo carbonilo. La presencia de dicetonas muestra como, aun en las suaves -- condiciones utilizadas por nosotros, en comparación a las empleadas para la síntesis de aciloinas (exceso de metal, elevadas temperaturas), todo o casi todo el metal reacciona, -- apareciendo tales compuestos como uno de los productos principales, junto con otros no identificados de mayor peso molecular. Si como se supone, las dicetonas son un paso intermedio para la formación de aciloinas, no es extraño que en -- nuestras condiciones, con una relación de ester/metal muy su

perior a la unidad, sólo se formen las primeras.

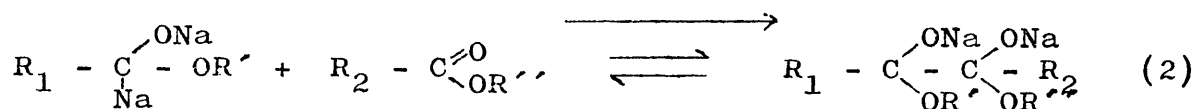
En las reacciones llevadas a cabo con Na/K se puso de manifiesto que, para concentraciones bajas de catalizador la reacción de transesterificación dejaba de progresar antes de llegar al equilibrio, lo que indicaba que el catalizador real iba desapareciendo del medio de reacción. La formación de dicetonas explicaría perfectamente este hecho, si suponemos que la etapa:



es irreversible (el alcóxido alcalino debe precipitar).

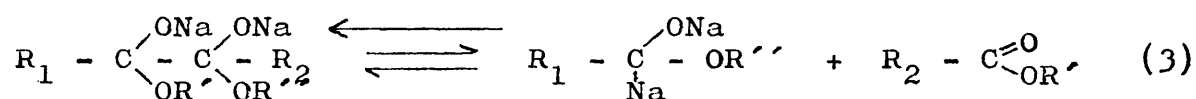
Podría admitirse pues, que el primer paso en la -- reacción de transesterificación catalizada por un metal alca lino, es el mismo que el propuesto por Hansley, es decir, el de formación del derivado disodado.

El no haber detectado en el seno de reacción el al dehído correspondiente, al menos en cantidad apreciable, indica que la concentración de este derivado debe ser pequeña en todo momento. Ello puede explicarse si se admite la segun da etapa del mecanismo que estamos comentando:

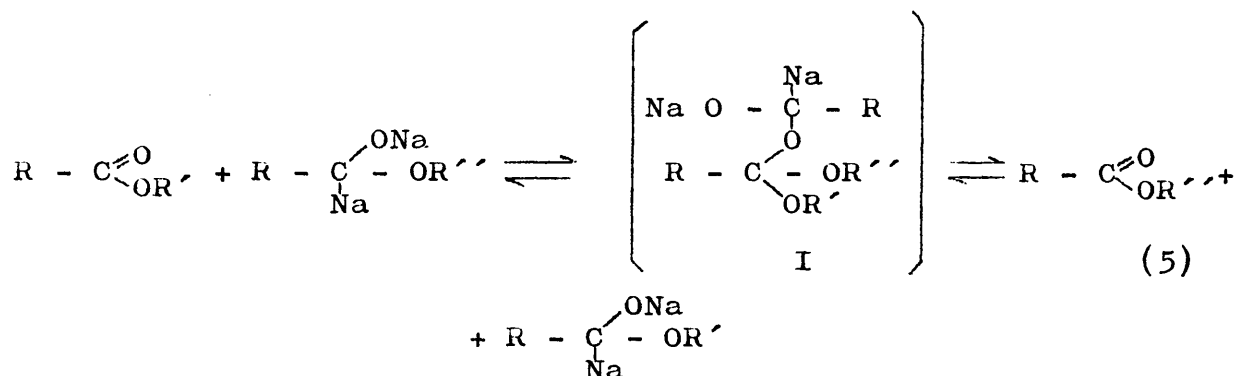
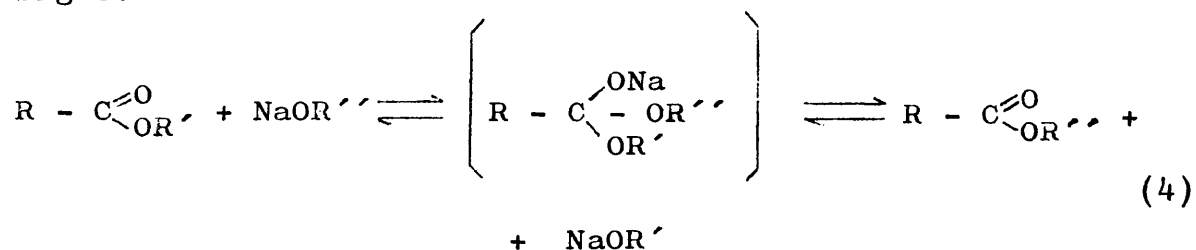


proceso que puede ser reversible, con el equilibrio desplazado hacia la formación del alcoxi-derivado de la dicetona.

La reversibilidad de esta reacción sirve ya para explicar un proceso de transesterificación



Incluso sin pasar por esta forma intermedia, podría establecerse una semejanza con el mecanismo generalmente aceptado de catálisis por alcóxidos alcalinos, para la reacción de alcoholisis y que se supone podría ser operante en transesterificación (cuando ésta se cataliza también por alcóxidos). El análogo del alcóxido catalizador $\text{Na}^+ \text{OR}'^-$ sería en este caso el complejo $R - \begin{array}{c} \text{ONa} \\ \diagdown \\ \text{C}^+ - \text{OR}' \\ \diagup \\ \text{Na} \end{array}$, que en disolventes apolares sería más fácilmente solubilizables que el alcóxido, en razón del carácter graso del radical R, lo que explicaría a su vez la mayor actividad catalítica de los metales alcalinos en relación a los alcóxidos. Esta analogía puede representarse como sigue:



Estos esquemas mecanísticos pueden ajustarse cinéticamente a nuestros resultados, suponiendo que la concentración del derivado disodado permanece estacionaria, una vez transcurrida una parte de la reacción. En nuestra anterior deducción dicho derivado se simbolizaba por (TB) o (TMe).

Sin embargo, uno de los hechos más significativos derivado de nuestros resultados, no encaja perfectamente en dichos esquemas. Se trata de la distribución de las dicetonas a lo largo de la reacción. Si ésta transcurriese al azar, la probabilidad de formación de la dicetona mixta miristilpalmitilo, sería doble de la correspondiente a cada una de las dicetonas simétricas dimiristilo y dipalmitilo, y como consecuencia, debería en todo momento existir dos moles de la primera frente a un mol de cada una de las otras dos. Como de los resultados se desprende, al principio de la reacción se forma preferentemente dimiristilo y sólo al final aparece una mayor cantidad de la dicetona mixta (los valores dados en la tabla XXII se refieren a las áreas de los picos cromatográficos y no hay seguridad (aunque si es probable) que los factores de corrección para su transformación en relaciones molares sean igual a la unidad; no obstante, dichos resultados, aún sin darles un carácter estrictamente cuantitativo, no dejan lugar a dudas sobre la validez de la anterior conclusión).

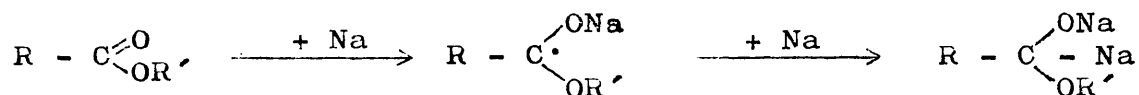
Evidentemente, este hecho tiene que ser una consecuencia de la diferencia entre los radicales metoxi y sec-bu

toxi de los esteres, ya que las cadenas grasas, mirístico y palmítico, no pueden originar diferencias en reactividad.

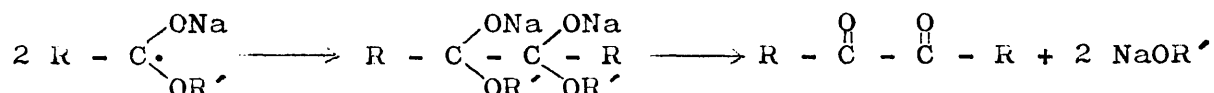
Es posible, entonces, que de los esteres inicialmente presentes, miristato de metilo y palmitato de sec-butilo, sea el primero el que reaccione más rápidamente con el Na (bien por un efecto +I mayor del resto sec-butoxi en relación al metoxi, que disminuiría relativamente la electrofilia del carbono carbonílico del ester, bien por impedimento estérico). Si esto ocurriese así, el esquema de Hansley que hemos utilizado para explicar la formación de dicetonas no estaría de acuerdo con estos hechos, pues aún admitiendo inicialmente una acumulación del derivado sodado de miristato de metilo, éste reaccionaría indiscriminadamente bien con otra molécula del mismo ester, o con otra de palmitato de sec-butilo, y por tanto la relación inicial de dimiristilo a miristil-palmitilo sería la unidad. Para ajustarse a los resultados habría que pensar que también el derivado disodado del miristato de metilo reaccionase preferentemente con el miristato de metilo en relación al palmitato de sec-butilo.

Una explicación más plausible puede buscarse en la intervención del radical monosodado, que como ya se ha indicado, fué la primera forma activa propuesta como intermedia en la reacción de formación de dicetonas. Y ello, sin que sea necesario descartar el mecanismo de transesterificación a través del derivado disodado. Efectivamente, puede pensarse que este último procede a su vez del primero, según

la secuencia:

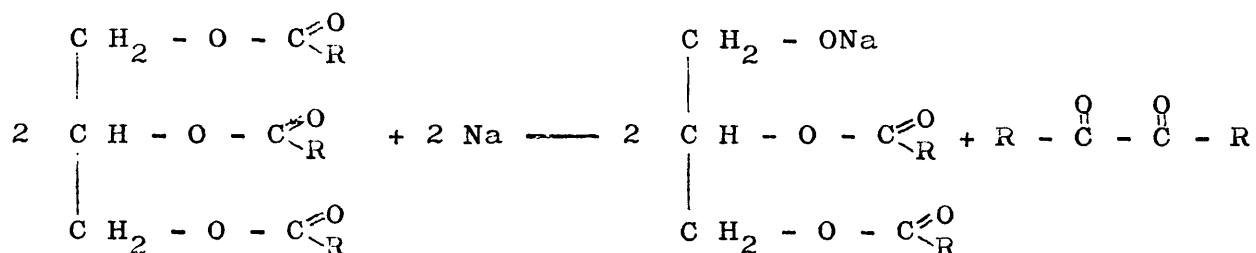


si las dicetonas se forman también por reacción entre estos radicales



es evidente que una reacción preferencial de miristato de metilo sobre el sodio, daría lugar al principio de la reacción a una acumulación de dimiristilo a través de este último proceso.

Si la reacción entre triglicéridos tiene lugar, como es lógico pensar, por un mecanismo similar al de la reacción entre monoésteres que hemos estudiado, puede preverse - que en la primera se formarán también como productos secundarios dicetonas, lo que tendrá un interés considerable para - la detección de grasas transesterificadas. La reacción en este caso debe proceder, de una forma análoga a la de monoestereres, según el esquema:



Si la explicación que hemos dado sobre la formación preferencial de dimiristilo fuese válida, ello se traduciría al pasar a los triglicéridos, en que al principio de la reacción deban formarse preferentemente las dicetonas correspondientes a los ácidos en posiciones 1 y 3.

C O N C L U S I O N E S

- 1) Se ha realizado un estudio cinético de la reacción de -- transesterificación entre monoesteres empleando como productos de partida miristato de metilo y palmitato de secbutilo y utilizando como catalizador suspensiones de - - aleación Na/K (50% en peso) y Na, en xileno, que ha constituido el medio utilizado como disolvente. Se han obtenido relaciones concentración-tiempo para diferentes condiciones experimentales, y los resultados obtenidos han mostrado, debido probablemente a un factor no controlado que influye en la velocidad del proceso heterogéneo de - formación del verdadero agente catalítico, una falta de reproducibilidad, especialmente manifiesta en las expe--riencias realizadas con Na/K.
- 2) El análisis de la mezcla de reacción ha permitido poner-
de manifiesto la formación de los siguientes productos -
secundarios: a) dicetonas correspondientes a los ester^{es} de partida (dimiristilo, miristil-palmitilo, dipalmitilo)
b) alcoholes metanol y sec-butanol; c) ácidos mirístico-
y palmítico; d) un producto no identificado (muestra una
banda desdoblada de carbonilo en su I.R.), de elevado pe
so molecular. Asimismo se ha podido descartar la presen-
cia, al menos en cantidades apreciables, de las aciloi--

nas, aldehidos, dimetil-acetales y alcoholes grasos correspondientes a dichos esteres.

- 3) Se ha comprobado que el verdadero agente catalítico se forma, en un primer paso, por reacción del metal con el grupo carbonilo del ester.
- 4) Los resultados obtenidos permiten proponer un mecanismo para la transesterificación de esteres catalizada por metales, en estrecha relación con el admitido para las reacciones de reducción y reducción-condensación de tales compuestos.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) Patentes españolas nos. 299.374 (1964), 320.692-93-95 (1965).
- 2) Kaufmann, H.P.; Grandel, F.; Grothues, B. Fette Seifen, Anstr. 60 919 (1958).
- 3) Friedel, C.; Crafts, J.M. Ann. 133 207 (1865).
- 4) Reid, E.E.; Am. Chem. J. 45 479 (1911).
- 5) Pat. Brit. 249.916 (1924); Hol. 16.703 (1927); U.S. - - 1.744.596 (1930).
- 6) Pat. Alem. 417.215 (1925) .
- 7) Grün, A.; Z. angew. Chem. 38 827 (1925) .
- 8) Eckey, E.W.; Ind. Eng.Chem. 40 1183(1948).
- 9) Pat. U.S.A. 2.733.251 (1956).
- 10) Hawley, H.K.; Holman, G.W. J.Am.Oil Chemist's Soc. 33 29 1956.
- 11) Mills, M.R. "An Introduction to Drying Oil Technology" Interscience. N.Y. (1952).
- 12) Markley, K.S. "Fatty Acids". Parte 2ª, cap. IX. Interscience. N.Y. 1961.
- 13) Martin, D.; Grasas y Aceites 17 210 (1966); 18 20 (1967).
- 14) Naudet, M.; Micaelli, O; Desnuelle, P.; Oleag. 3 57 - - (1948) Eckey, E.W. Ref. (8).
 Naudet, M. Rev. franc. Corps Gras. 1 129 (1954) .
 Eckey, E.W. J.Am. Oil Chem. Soc. 33 575 (1956).
 Solomon, B. Rev. franc. Corps Gras. 8 221 (1961).
 Riemenschneider, R.W. y col. J.Am.Oil Chem.Soc. 32 522 - (1955) .
 Bailey, A.E. "Aceites y Grasas Industriales". Reverté S. A. (1961) .
 Going, L.H.; J.Am.Oil Chem. Soc. 44 418A (1967).
- 15) Feuge, R.O.; Bailey, A.E.; Oil&Soap 23 259 (1946) .
- 16) Desnuelle, P.; Naudet, M.; Bull.Soc. chim.France. 13 90 y 595 (1946); 14 323 (1947).

- 17) Norris, F.A.; Mattil, K.F. Oil&Soap 23 289 (1946)
- 18) Calingaert, G; Soroos, H; Hnizda, V; Shapiro, H; J.-
Am.Chem.Soc. 62 1545 (1940) .
- 19) Korshak, V.V.; Vinogradova, S.V.; Izvest. Akad. Nauk.
SSSR 334 (1951)
- 20) Weis, T.J.; Jacobson, G.A.; Wiedermann, L.H.; J.Am -
Oil Chem. Soc. 38 396 (1961) .
- 21) Baltes, J.; Die Nahrung. 4 1 (1960) .
- 22) Ralston, A. W. "Fatty Acids and their Derivatives" -
John Wiley N.Y. (1948), cap. VII.
- 23) Ruhoff, J.R.; Reid, E.E.; J. Am. Chem. Soc. 55 3825 -
(1933) .
- 24) Ruhoff, J.R.; "Organic Synthesis" 16,35 (1936) II, 292
- 25) Vogel, A.I. "Practical Organic Chemistry". 3^a Ed. Logmans
London. 1959. 170.
- 26) Mehelenbacher, V.C. "The Analysis of Fats and Oils" -
Garrard Press. Illinois. 1960. 106.
- 27) Hauser, Ch. R.; Hudson, B.E.; "Organic Reactions" John
Wiley 1942. I. 279.
- 28) Hansley, V.L.; J. Am. Chem. Soc. 57 2303 (1935).
- 29) Gray, G. M.; J. Chromatog. 4 52 (1960).
- 30) Mehadevan, V.; J. Chromatog. 24 357 (1966).
- 31) Morrison, W.R.; Smith, L.M.; J. Lipid Res. 5 600 (1964)
- 32) Dal Nogare, S.; Juvet, R.S.; "Gas-Liquid Chromatography"
Interscience Publ. 1962. 254 y sig.
- 33) Van, D.; "Alkali Metal Dispersions", Fatt, Tashima. -
1961. 40.
- 34) Pregl, F.; "Cuantitative Organic Microanalysis". J.& A.
Churchill Ltd. London 1951. 171.
- 35) Hauser, Ch. R.; Hudson, B.E.; "Organic Reactions" John
Wiley 1942. I. 266.
- 36) Mc.Elvain, S.M.; "Organic Reactions" John Wiley. 1948.
IV. 256.
- 37) Hansley, V.L.; Ind. Eng. Chem 39 55 (1947). *ibid.* 43

1759 (1951).

- 38) Kharasch, M.S.; Sternfel, E.; Mayo, F.R.; J. Am. Chem. Soc. 61 215 (1939) *ibid.* J. Org. Chem. 5 362 (1940)
- 39) Van Heyningen, E.M.; J. Am. Chem. Soc. 77 4016 (1955).